THÈSE

Présentée pour obtenir le titre de

Docteur de l'École Polytechnique

Spécialité Chimie

Marie Fustier-Boutignon

Dianions géminés stabilisés pour la formation de liaisons multiples carbone – terres rares.

Soutenue le 4 décembre 2012 à l'Ecole Polytechnique, Palaiseau, France

Jury

Michel Étienne	Professeur à l'Université Paul Sabatier	Rapporteur
Christophe Thomas	Professeur à l'ENSCP	Rapporteur
Dorothée Berthomieu	Directeur de Recherche à l'Université de Montpellier 2	Examinateur
Nicolas Mézailles	Directeur de Recherche à l'École Polytechnique	Examinateur
François Nief	Directeur du laboratoire Hétéroéléments et Coordination	Examinateur
Emmanuelle Schulz	Directeur de Recherche à l'Univeristé Paris-Sud XI	Présidente
J. Chris Slootweg	Professeur Assistant, Vrije Universiteit Amsterdam	Examinateur

Remerciements

En tout premier lieu, je tiens à remercier les chercheurs et enseignants qui ont accepté de donner de leur temps pour l''évaluation de ce travail de thèse. Je leur suis très reconnaissante pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail. Merci au docteur Emmanuelle Schultz d'avoir accepté de présider ce jury, aux professeurs Michel Etienne et Christophe Thomas d'avoir accepté la charge de rapporteurs, aux docteurs Dorothée Berthomieux et Chris Slootweg de n'avoir pas hésité à faire le voyage pour animer la soutenance de leurs nombreuses questions et remarques. Merci à tous pour leur présence et leurs encouragements à cette occasion.

A ce jury ne manquait que le professeur Pascal Le Floch, à qui vont également mes remerciements émus. Pour la confiance qu'il m'a accordée dès le début de ce projet, pour ce goût de la rigueur et de l'approfondissement qu'il m'a (je le crois) transmis, je lui suis grandement redevable. Je garde comme un exemple sa grande sincérité et son enthousiasme pour le dialogue entre les méthodes expérimentale et calculatoire.

Merci au docteur François Nief d'avoir accepté de le remplacer dans ce jury, et d'avoir été un directeur de laboratoire dévoué et soucieux de maintenir de bonnes conditions de travail pour tous pendant ces deux dernières années, tout en partageant largement ses nombreuses connaissances en chimie des lanthanides et techniques expérimentales variées.

Un immense merci au docteur Nicolas Mézailles, qui m'a accueillie, écoutée, encadrée et qui m'a apporté un soutiens sans faille pendant ces quelques années de recherche. Son optimisme et sa détermination, sa curiosité scientifique toujours en alerte et sa combativité, mais également sa très grande humanité ont été essentiels à l'accomplissement de ce travail. Nicolas, le mot merci s'avère bien pauvre parfois…

A tous les autres membres du laboratoire, j'adresse également mes remerciements chaleureux, pour leur soutien et leurs nombreux conseils. Merci aux docteurs Duncan Carmichael, Audrey Auffrant, et Corinne Gosmini d'avoir toujours répondu présent. Je remercie tout particulièrement le docteur Grégory Nocton, qui en l'espace d'une petite année a remis de l'huile dans certains rouages avec une détermination et une gentillesse rare, dont je compte bien m'inspirer à l'avenir.

Merci au docteur Chris Slootweg de m'avoir accueillie avec beaucoup de gentillesse dans son équipe à Amsterdam. En l'espace de deux mois, j'ai beaucoup appris grâce à nos discussions et à ce changement de point de vue. Merci au docteur Andreas Ehlers pour son introduction aux logiciels ADF et la patience dont il a fait preuve. Merci également à Tom, Martijn, Mark, Frank et Tebello pour leur accueil et leur gentillesse.

Merci également aux docteurs Louis Ricard et Xavier Le Goff, tant pour avoir partagé leur bureau avec moi que pour les très nombreux services rendus durant ces trois années : résolutions de structures par diffraction de rayons X et de problèmes informatiques et calculatoires divers et variés… A tous deux un grand merci pour leur grande disponibilité.

Un grand merci également à Anne-Florence Eyssautier, qui rend chaque jour la vie du laboratoire plus facile, par trois moyens redoutables : son grand sourire, sa grande efficacité, et sa toute aussi grande patience, particulièrement envers certains logiciels à l'utilisation hasardeuse.

Merci à Elodie Dubois pour sa bonne humeur et son implication dans la vie du laboratoire, à Johan François et Jean-Michel Wierniezky pour la qualité de leur travail et la bonne volonté dont chacun fait preuve dans l'aménagement de son agenda de réparation de matériel endommagé…

Je suis également reconnaissante aux membres de l'Ecole Doctorale pour leur gentillesse, leur patience et leur coopérativité.

La vie au laboratoire serait cependant bien différente sans tous les étudiants et post-doctorants qui l'animent. En tête vient Antoine Buchard, sans qui je n'aurais peut-être jamais franchi les portes du laboratoire, puis Matthias Blug qui a accompagné mes premiers pas à la paillasse, François Jean-Baptiste-Dit-Dominique, Irene Resa, Elina Payet, Eric Müller, Aurélien Moncomble, Matthieu Demange, Sophie Carenco, Aurélie Escalle, Romaric Houdard, Aurélien Momin, Thi-Phuong-Anh Cao, Emmanuel Nicolas, Martin Corpet, Xin Qian, Thibault Cheisson, Eleonore Payen de la Garanderie, Javier, Yingxiao, Gunnar, Juliette, Sun Cao, qui tous par leur présence, leur aide et leur bonne humeur ont donné du relief à ces années au laboratoire.

Un merci tout particulier à mes compagnons de galères, qui ont su soutenir ou faire rire quand le besoin se faisait sentir, toujours présents et attentifs : Elsa Martinez-Arippe, Philippe Ribagnac, Hadrien Heuclin, Stéphanie Labouille, dans le désordre et parce qu'on ne peut pas faire de tas.

Et enfin, et parce qu'on garde toujours le meilleur pour la fin, mille mercis à mes proches : mon petit mari qui m'entoure de son amour, ses conseils avisés et sa confiance par temps calme comme par vent de tempête, ma sœur aînée qui m'a assistée dans mes premières batailles, et toute ma famille qui m'a soutenue dans mes choix autant que mes déboires avec une grande confiance et beaucoup de tendresse.

À Grégoire

À Nicolas et Pascal

En réalité, on sait seulement quand on sait peu.
Avec le savoir augmente le doute.

J. W. von Goethe

Avant-Propos.

I. Cadre de cette thèse

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été effectués au sein du Laboratoire Hétéroéléments et Coordination à l'École Polytechnique, sous la direction du Pr. Pascal Le Floch et du Dr. Nicolas Mézailles. J'ai également pu bénéficier de l'hospitalité du Pr. Koop Lammertsma et plus particulièrement du Dr. Chris Slootweg, de la Vrije Univeristeit d'Amsterdam lors d'un séjour de deux mois. Les résultats obtenus lors de ce séjour sont présentés en Chapitre III, II.1.1. Les résultats présentés en Chapitre IV.II.2 s'inscrivent dans le cadre d'une collaboration avec le Dr. C. W. So de la Nanyang Technological University à Singapour. De manière plus générale, les recherches menées s'inscrivent dans la continuité des travaux de thèse du Dr. Thibault Cantat, effectués au Laboratoire.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres, qui retracent l'évolution de la réflexion menée au cours de cette thèse.

Un premier chapitre aborde la question de la sémantique du terme « complexe carbénique », puis les particularités et les propriétés des éléments du groupe des terres rares et enfin, la justification de la démarche consistant à utiliser des dianions géminés stabilisés par des phosphores hypervalents pour la synthèse de complexes carbéniques de terres rares.

Un second chapitre présente les structures d'une série de complexes carbéniques de scandium, qui serviront par la suite de point de départ aux développements des deux chapitres suivants.

Un troisième chapitre aura pour but de mettre en évidence la réactivité d'un complexe carbénique de scandium emblématique, et d'exploiter les propriétés particulières de l'interaction multiple carbone-scandium.

Enfin, dans un dernier chapitre, les premiers éléments d'un élargissement de cette étude aux autres métaux du groupe 3 seront présentés, ainsi qu'une proposition de modification du ligand dianionique.

Les composés chimiques étudiés sont numérotés continûment tout au long de ce manuscrit. La numérotation des équations chimiques est réinitialisée au début de chaque chapitre, de même que le référencement bibliographique.

Ces travaux ont donné lieu aux publications suivantes :

- Nucleophilic Scandium Carbene Complexes, M. Fustier, N. Mézailles, X.-F. Le Goff, P. Le Floch, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132 (38), 13108–13110.
- Bis-phosphorus stabilized carbene complexes, H. Heuclin, M. Fustier; A. Auffrant, N. Mézailles, Letters in Organic Chemistry 2010, 7, 596-611.
- Transmetalation of a nucleophilic carbene fragment : from early to late transition metal. M. Fustier-Boutignon, H. Heuclin, X. F. Le Goff, N. Mézailles, Chemical Communications 2012, 48 (27) 3306-3308.

- Synthesis of phosphorus(V)-stabilized geminal dianions. The cases of mixed P=X/P→BH_3 (X = S, O) and P=S/$SiMe_3$ derivatives, H. Heuclin, M. Fustier-Boutignon, S. Ying-Fu Ho, X.-F. Le Goff, S. Carenco, C.-W. So, N. Mézailles; Organometallics 2013, DOI: 10.1021/om300954a

Les analyses cristallographiques par diffraction des rayons X ont été effectuées par les Dr. Xavier Le Goff, Louis Ricard au sein du Laboratoire, et Martin Lutz de la Faculté des Sciences d'Utrecht.

Les mesures voltammétriques ont été effectuées par le Dr. Leïla Boubekeur, du laboratoire ITODYS de l'université Paris 7.

II. Abbréviations

Ad : Adamantyle

Å : Ångström

BV : orbitale moléculaire la plus basse vacante

CDA : Charge Decomposition Analysis

Cy : Cyclohexyle

DABCO : 1,4-diazabicylco[2,2,2]octane

Dipp : Diisopropylphényle

DFT : Density Functional Theory

DME : Diméthoxyéthane

DPPM : Bis(diphénylphosphino)méthane

$DPPMS_2H_2$:

Bis-(diphénylthiophosphinoyl)méthane

$DPPMS_2HLi$:

Bis-(diphénylthiophosphinoyl)méthanure de lithium

$DPPMS_2Li_2$:

Bis-(diphénylthiophosphinoyl)-méthanediure.de dilithium

HO : orbitale moléculaire la plus haute occupée

HOMO-n : orbitale moléculaire de rang n en dessous de la plus haute occupée

^{i}Pr : Isopropyle

LUMO+n : orbitale moléculaire de rang n au-dessus de la plus basse vacante

M : mol/L

Me : Méthyle

Mes* : 2,4,6-tertbutylphényle (supermésityle)

NBO : Natural Bond Orbital

NHC : Carbène N-Hétérocyclique

$PBPOMH_2$: Diphénylphosphonyl-diphénylphosphinoboranyl-méthane

PBPOMHLi : Diphénylphosphonyl-diphénylphosphinoboranyl-méthanure de lithium

$PBPOMLi_2$: Diphénylphosphonyl-diphénylphosphinoboranyl-méthanediure de dilithium

PCM : Polarisation Continuum Model

Ph : Phényle

Py : Pyridine

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

t.a. : Température ambiante

^{t}Bu : Tertbutyle

THF : Tétrahydrofurane

TMS : Triméthylsilyle

TS : Etat de Transition

Sommaire

Chapitre I.

Introduction

I Les carbènes

I.1 Définitions

I.1.1 *Carbènes libres*

I.1.1.a Aspect historique

Les premiers carbènes, initialement définis très sobrement comme des carbones divalents, ont été postulés dès la fin du XIXème siècle[1] comme intermédiaires lors de réactions organiques, avant même que la première molécule radicalaire stable soit isolée et identifiée.[2] La définition des carbènes a donc d'emblée représenté un véritable problème heuristique : l'espèce méthylène H_2C: ne rentre en effet pas du tout dans les modèles de valence de l'époque.

Si le développement de la chimie radicalaire dans les années 1930[3] a répondu aux interrogations sur la valence du carbone et l'existence de molécules organiques radicalaires, cela n'a pas suffi à apporter les modèles et méthodes suffisants à la description complète de l'espèce H_2C:. Les études spectroscopiques des années 1950 sur la géométrie de son état fondamental[4,5] et diverses observations sur la sélectivité et la cinétique de son addition sur des espèces insaturés[6] ont permis de supposer un état triplet pour le méthylène, et mis en évidence que la nature de l'état fondamental – et donc la réactivité– des espèces de type X_2C: dépend très fortement de la nature du substituant X. Le contraste entre par exemple le méthylène et le dichlorométhylène, dont les états fondamentaux sont respectivement triplet et singulet,[7] et qui ont des durées de vies très différentes, a amorcé la distinction systématique entre ces deux catégories de carbènes.

Les difficultés que la chimie théorique naissante a rencontrées pour étayer ces hypothèses a motivé de nombreux travaux.[8,9,10,11] La question de la description de l'écart entre les états triplet et singulet du méthylène a servi de pierre de touche pour les premiers calculs quantitatifs de la chimie théorique dans les années 1970.[12] Par la suite, la description des facteurs influençant la configuration électronique des carbènes a guidé les efforts des chimistes dans leur recherche de carbènes stables dans les états singulet aussi bien que triplet.

I.1.1.b Configuration électronique

L'amplitude de l'écart énergétique entre les deux états de spin singulet ou triplet est le premier facteur déterminant pour l'obtention d'espèces stables ; cet écart peut être modulé grâce à l'influence de l'électronégativité des substituants et de leur caractère p donneur, mais aussi par la possibilité d'utiliser des contraintes stériques pour diriger la configuration électronique du carbone.[13]

Un carbène triplet stable[14] est obtenu en limitant la levée de dégénérescence des orbitales 2p du carbone par interaction avec ses substituants. Ceux-ci sont donc

choisis inductif donneurs (+I), pour que l'orbitale non liante résultant des interactions σ soit proche de l'orbitale p libre du carbone perpendiculaire au plan (**Schéma 1**, du centre à gauche ; diagramme A). Ils doivent également être identiques et fortement encombrés afin de favoriser une géométrie linéaire de plus haute symétrie.

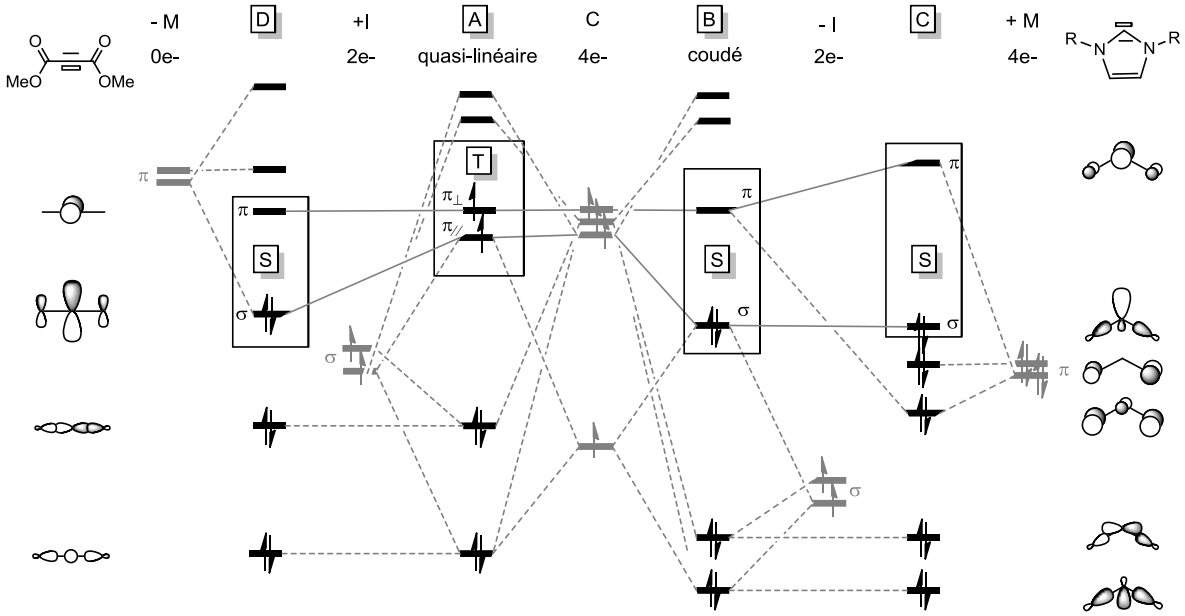


Schéma 1. Diagrammes d'interactions successives entre les orbitales du carbone et les orbitales σ puis π de deux substituants. Dans le diagramme A, l'indice des deux orbitales simplement occupées se réfèrent au cas d'une géométrie coudée ; l'orbitale π⊥ est une orbitale p non modifiée du carbone, l'orbitale π// est dans le plan, non liante σ à fort caractère p.

L'obtention d'un carbone singulet est beaucoup plus « aisée », puisqu'elle suit la tendance à l'hybridation du carbone. La géométrie coudée favorable à la levée de dégénérescence des orbitales p du carbone peut être imposée en intégrant le carbène dans une structure cyclique,[15] ou par le choix de substituants inductifs attracteurs (-I),[16] qui vont abaisser les orbitales σ occupées de la molécule (**Schéma 1**, du centre au milieu droit, diagramme B). Pour augmenter encore la stabilité d'un carbène singulet, il faut augmenter autant que possible l'écart énergétique entre ses orbitales plus haute occupée et plus basse vacante. Ceci peut être réalisé par l'utilisation de substituants mésomères donneurs (+M), qui par interaction de la combinaison en phase de leurs doublets avec l'orbitale p vacante du carbone, vont générer une orbitale π antiliante M-C-M développée sur le carbone et plus haute en énergie que l'orbitale p de départ (**Schéma 1**, du milieu droit à droite, diagramme C). Le premier carbène stable et isolable synthétisé par Arduengo en 1991[17] est un exemple de carbène ayant ce type de structure électronique. Le carbone est généralement nucléophile dans ce type de composés.

Mais des carbènes singulets linéaires peuvent également être obtenus en levant la dégénérescence d'un carbène triplet (diagramme A) par des interactions avec des substituants mésomères attracteurs généralement, stabilisant l'une des deux orbitales

simplement occupées centrées sur le carbone (**Schéma 1**, de milieu gauche à gauche, diagramme D). Le carbène résultant est électrophile.

La classification singulet/triplet ne suffit pas à rendre compte de la réactivité de ces espèces, et une approche théorique pour la compréhension des interactions intramoléculaires dirigeant la configuration électronique d'un carbène est d'une grande utilité.

I.1.2 *Les carbènes en chimie organométallique*

I.1.2.a ***Aspect historique***

Les complexes organométalliques ont été vus dès les années 50[18] comme une manière de stabiliser des espèces très réactives en vue de faciliter leur manipulation.[19] Dans ce contexte, la découverte du premier complexe carbénique par E. O. Fischer[20] (**Schéma 2**, gauche) a été suivie d'un développement rapide de la chimie des complexes carbéniques des métaux de transition, avec plus d'une centaine de composés en l'espace de quinze ans.[21]

Dix ans plus tard, la découverte par Schrock de complexes carbéniques (**Schéma 2**, droite) présentant une réactivité totalement différente de celle des carbènes de Fischer a fait réapparaître la dichotomie qui existe au sein du groupe des carbènes libres. Cette classe de complexes est désormais séparée en deux pôles : les complexes carbéniques de type Fischer, électrophiles, et les complexes carbéniques de type Schrock, nucléophiles, parfois aussi nommés « alkylidènes », littéralement « carbène porteur de substituants alkyls en opposition à des hétéroéléments ou des hydrogènes ».[22]

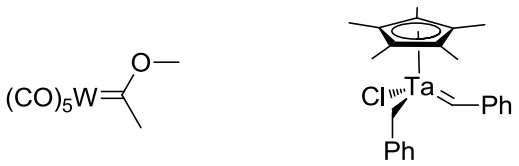


Schéma 2 : Exemple de complexes carbéniques de type Fischer[20] (gauche) et Schrock[21] (droite).

Un diagramme d'interaction entre les orbitales moléculaires des deux fragments, métal et carbène, dans leur état fondamental (**Schéma 3**) permet de rendre compte de la nature (et de la réactivité) de l'interaction carbone-métal[23] dans ces deux cas, et de rapprocher les différences fondamentales entre ces deux types de complexe de celles qui existent entre les deux principaux types de carbènes. D'après la description de la configuration électronique des carbènes libres présentée en **I.1.1.**, il apparaît que le fragment carbène du complexe de Fischer a les caractéristiques des carbènes singulets, tandis que celui du carbène de Schrock s'apparente plutôt à une espèce triplet. Ce constat permet de construire deux descriptions simples, faisant intervenir deux fragments singulets ou deux fragments triplets.

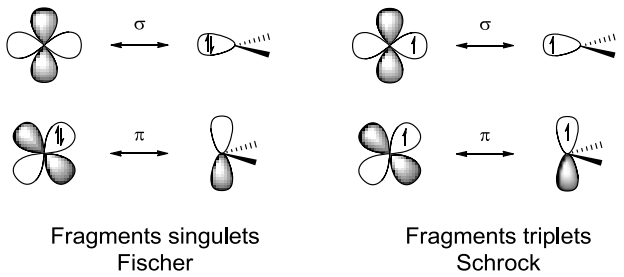


Schéma 3. Représentation classique des interactions entre un fragment carbène et un métal dans les configurations électroniques correspondant aux deux états fondamentaux possibles du carbène après une coupure homolytique de la liaison métal-carbone (et relaxation).

Ce modèle soutient l'idée que la différence d'énergie entre triplet et singulet des fragments d'un système est importante pour la nature de la liaison métal-carbone, et donc pour la réactivité de l'espèce « assemblée »[24] d'une manière comparable à ce qui a été décrit pour les molécules organiques (en particulier $H_2C{=}CH_2$ et $F_2C{=}CF_2$). Dans un cas intermédiaire, où un état fondamental du fragment métallique serait triplet et celui du ligand singulet, la promotion d'une configuration triplet à singulet pour le métal a un coût énergétique qui se traduit par une réduction de l'énergie de liaison.[25,24] Par ailleurs, les complexes de type Schrock sont porteurs d'un caractère covalent, tandis que ceux de Fischer sont décrits comme résultant d'interactions de donation-rétrodonation[26] dans le modèle de Chatt, Dewar et Duncanson.[27]

Cependant, la nature de l'état fondamental du fragment carbène est insuffisante pour faire la différence entre les complexes carbéniques de type Fischer, et ceux de type Schrock, comme le montre l'étude des complexes porteurs d'un méthylène ou d'un dihalocarbène[28] dont la réactivité évolue d'une catégorie à l'autre en fonction du métal et de son degré d'oxydation. Ce dernier facteur est utilisé comme critère déterminant pour la catégorisation Fischer/Schrock par Frenking.[26] Ainsi, les métaux à configuration d^0 ou possédant peu d'électrons dans leur couche de valence sont plus propices à la forme alkylidène, avec des électrons non appariés sur le métal libre ; les métaux plus lourds et moins réduits sont plus susceptibles d'avoir un état fondamental singulet et d'engager leurs électrons de valence dans une interaction de donation. L'évolution de l'extension spatiale des orbitales de valence métalliques peut également aller dans le sens d'un recouvrement plus ou moins bon, qui résulte en une interaction de type plutôt covalente ou plutôt donneur-accepteur, respectivement.

D'autre part, ces deux schémas ne sont que des cas limites. Cundari et Gordon ont proposé de décrire le système carbène-métal comme une superposition de plusieurs configurations,[29] qui ont plus ou moins de poids dans la description multi-configurationnelle du complexe. Le **Schéma 3** donne les représentations de deux configurations extrêmes ; la modification du métal et des substituants (métal très électropositif, substituants π-donneurs) génère le continuum de possibilités entre ces deux formes.[30]

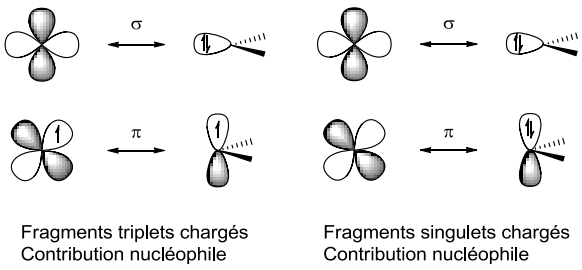


Schéma 4. Représentation des interactions entre un fragment carbène et un métal dans des configurations électroniques du carbène résultant d'une coupure (partiellement) hétérolytique de la liaison métal-carbone.

Dès 1980, avec les premières études théoriques des carbènes de Schrock, Goddard considère la configuration électronique dianionique comme une fragmentation possible de la liaison métal-carbone,[31] (**Schéma 4** droite) précisant que cette description met en valeur un caractère donneur pi du carbène.

Les carbènes de Fischer sont définis en 1979 comme « des espèces à 18 électrons, contenant un métal à un degré d'oxydation formel de 0 ou +1, avec au moins une forme de résonnance « stabilisante » et réagissant au carbone avec des nucléophiles. »,[21] tandis que les carbènes de Schrock sont liés à un métal oxydé,[32] sont électro-déficients (10 à 16 électrons),[23] n'ont pas de substituants donneurs et réagissent avec des électrophiles.

Les métaux utilisés au cours de cette thèse (Sc, Y, Lu, Fe) étant à l'exception du fer clairement dans la catégorie des complexes à haut degré d'oxydation, on exclut les complexes de type Fischer du reste de la partie introductive. Nous exclurons également les carbènes N-hétérocycliques, qui sont essentiellement σ donneurs.

I.2 Synthèses

Contrairement aux carbènes de type Fischer, on ne connaît pas de synthèse directe de complexes carbéniques de type Schrock sur le schéma suivant :

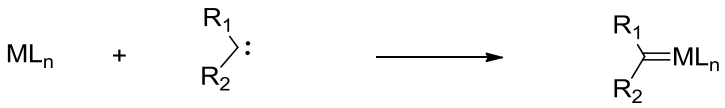
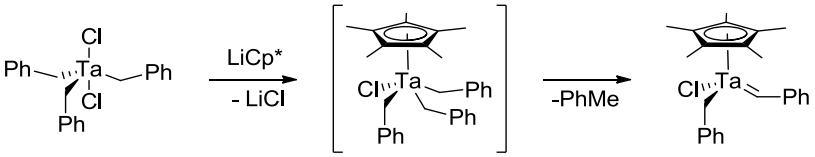


Schéma 5 : Schéma de principe pour la synthèse d'un complexe porteur d'un fragment triplet.

Les synthèses se font donc par transformation d'un ligand carboné déjà coordiné au métal ou par addition d'un précurseur carbénique qui est transformé dans la sphère de coordination. Une dernière possibilité, relativement peu développée, est le passage par une transmétallation.

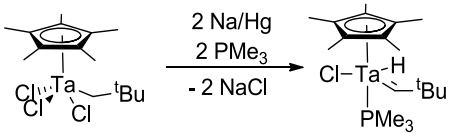
I.2.1 *Transformation d'un ligand dans la sphère de coordination d'un métal*

La méthode la plus connue – et la plus ancienne[21] – est l'abstraction d'un proton en α du carbone par une base, qui peut être intramoléculaire. Dans ce dernier cas, une augmentation de la pression stérique peut suffire, ou encore une excitation thermique ou photochimique. Un exemple est donné en équation 1. [21]



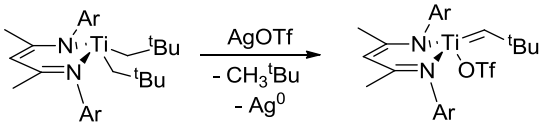
(1)

On peut aussi utiliser une double réduction, qui n'affecte pas *in fine* le degré d'oxydation du métal mais génère un hydrure (équation 2).[33]



(2)

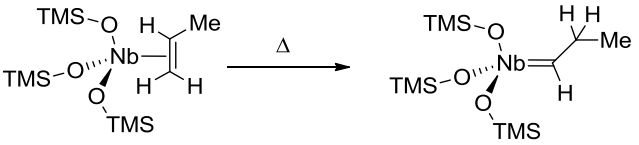
Une oxydation d'un complexe d^1 peut aussi suffire à provoquer cette réduction (équation 3).[34] Ceci nécessite cependant la synthèse délicate d'un complexe d^1 alkyl, ce qui est peu courant.



(3)

I.2.2 *Transformation d'un précurseur carbénique par réaction avec un complexe métallique*

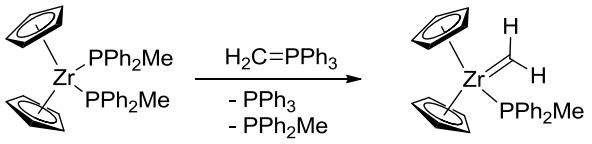
L'oxydation d'un centre métallique par une oléfine terminale ou cyclique[35] donne le complexe carbénique correspondant (équation 4). Cette réaction peut être induite thermiquement, par un acide de Lewis ou encore photochimiquement. Le mécanisme est réputé être une δ abstraction d'un proton sur un siloxane par l'oléfine, puis une α abstraction sur l'alkyl issu de l'oléfine par l'alkyl silylé résultant de la première étape.[35]



(4)

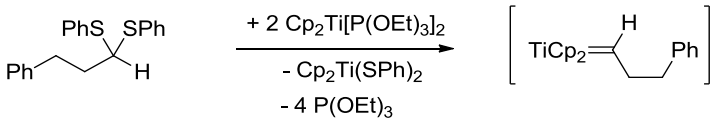
Le transfert d'un carbone à partir d'un phosphorane au sein d'un complexe d^2 permet l'obtention de complexes carbéniques d^0 (équation 5).[36] Ce type de réaction est favorisé par des phosphoranes encombrés qui seront plus facilement éliminés de la

sphère de coordination, ou bien un carbone ylidique stabilisé par résonance avec son substituant.[37]



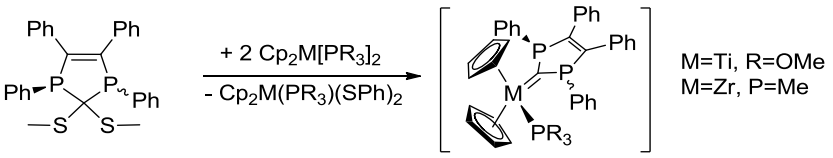
(5)

De même, un thioacétal peut être réduit à l'aide d'un complexe métallique d^2 (équation 6).[38] Les complexes formés sont généralement utilisés *in situ*.



(6)

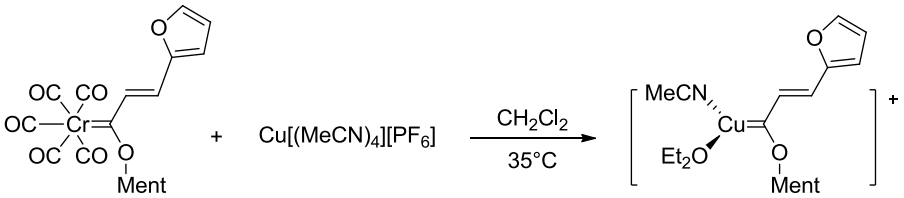
Cette méthode a ainsi permis la synthèse d'un complexe porteur d'un analogue phosphoré d'un carbène N-hétérocyclique (équation 7).[39]



(7)

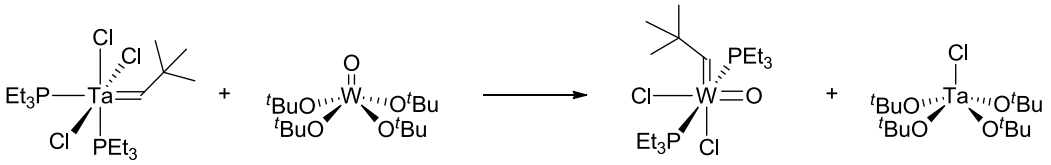
I.2.3 *Transmétallation*

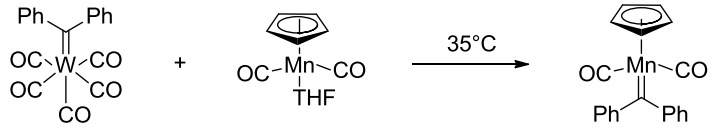
La transmétallation, définie comme l'échange entre deux métaux de ligands de natures différentes, est pour le moment principalement développée dans le cas des carbènes de type Fischer ;[40] un grand nombre de complexes carbéniques sont obtenus de cette manière, en partant généralement d'un complexe de tungstène ou de chrome,[41] pour aller vers des métaux des dernières séries du bloc d. Un exemple est donné en équation 8.[42]



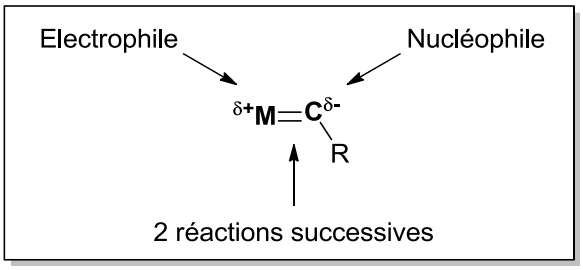
(8)

L'équivalent pour les carbènes de Schrock n'a que deux exemples, développés par Schrock (équation 9)[43] et Edwards (équation 10)[44] en 1980. Le carbène est transféré du tantale au tungstène ou au manganèse.





I.3 Réactivités

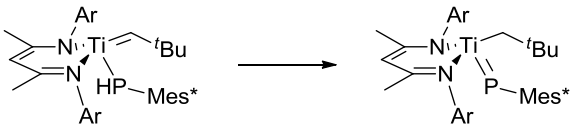


La spécificité de la réactivité des carbènes de Schrock a pour origine une coopérativité entre le centre nucléophile qu'est le carbone et le centre accepteur, acide de Lewis qu'est le métal, et le fait que des réactions subséquentes peuvent se faire en utilisant cette coopérativité tant qu'il reste une interaction carbone-métal.

I.3.1 *Réaction de la liaison M=C avec une liaison simple*

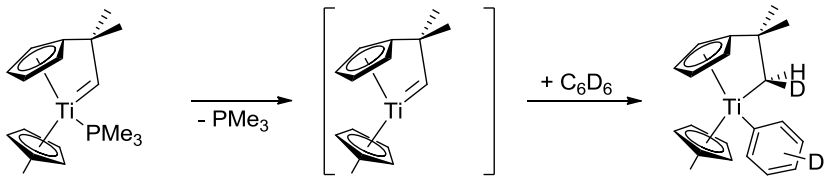
I.3.1.a ***Déprotonation***

Ce type de réaction est utile surtout en intramoléculaire, pour la génération de groupement imido ou phosphinidène par exemple, comme montré en équation 11.[45]

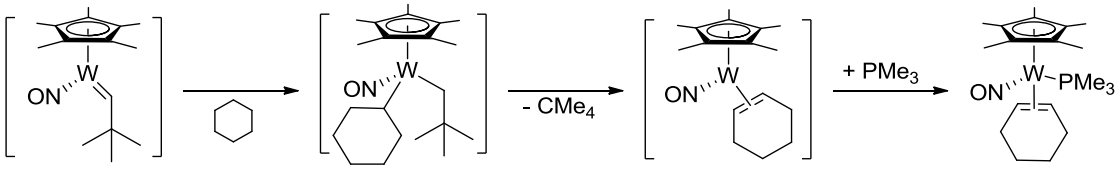


I.3.1.b ***Activation de liaisons C-H par métathèse σ***

Ce type de réactivité (équation 12)[46] est à rapprocher de celle rencontrée pour les alkyles dans la sphère de coordination d'un métal d^0. L'activation d'une liaison C-H par un alkylidène est la première étape de certaines réactions, comme la déshydrogénation des alcanes (équation 13).[47] Ce type de réaction se fait généralement au sein de la sphère de coordination du métal, et est favorisée par une pression stérique importante.

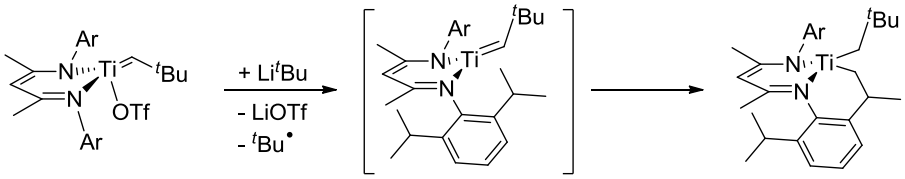


(12)



(13)

Ce type de réaction peut également être induit par réduction du centre métallique (équation 14).[48]

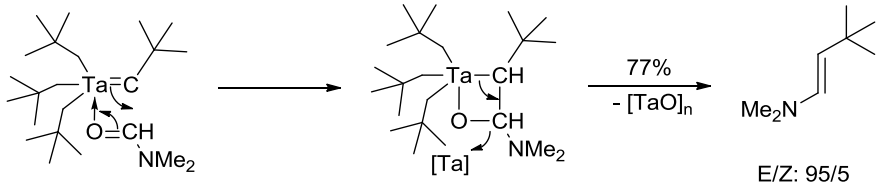


(14)

I.3.2 *Réactions de la liaison M=C avec une liaison double*

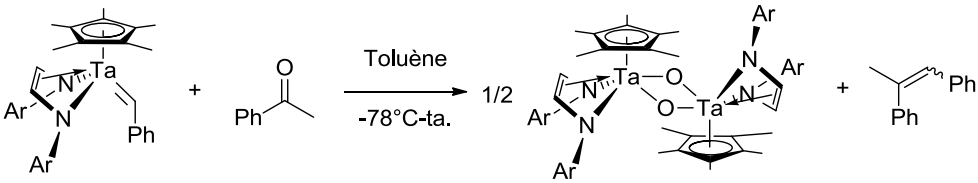
I.3.2.a Couplage du carbène à un carbonyle

Les carbènes de Schrock sont parfois présentés comme des compléments des ylures de phosphore.[19] Ils réagissent sur les fonctions carbonyles pour donner un alcène, et sont efficaces également pour les carbonyles « désactivés » comme les esters ou les amides[49] grâce à la forte oxophilie des métaux des premiers groupes du bloc des éléments d.[50] La première étape est une coordination de la fonction carbonyle : la réaction est plus rapide dans le cas des complexes insaturés. Dans ce contexte, l'encombrement du carbonyle joue également sur la cinétique de la réaction.



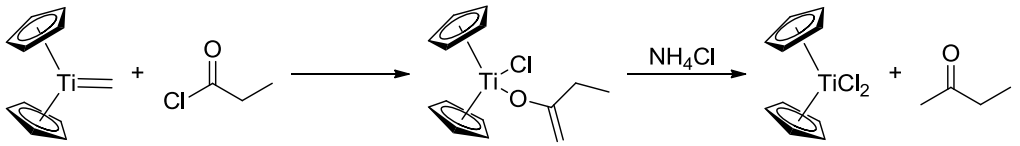
(15)

La faible stabilité des ligands oxo terminaux portés par les premiers éléments du bloc d[50] explique qu'en l'absence d'un encombrement stérique conséquent du centre métallique, les rares exemples de produits secondaires de cette réaction isolés à ce jour montrent des ligands oxo pontant (équation 16),[51,52,53] ce qui implique une étape de dimérisation ou polymérisation.



(16)

Si le carbonyle est porteur d'un bon groupe partant, il peut y avoir migration de ce groupe vers le métal et formation d'un énolate (équation 17).[54]



(17)

Ce type de réaction est cependant relativement tolérant à un certain nombre de fonctions chimiques portées par le substrat ; ainsi, de telles transformations on lieu sur des cétones énolisables comme le montrent les exemples précédents, ou encore des fonctions ester.

I.3.2.b Métathèse des oléfines

La métathèse des oléfines est la dismutation[55] d'oléfines linéaires en homologues à chaine plus courte et plus longue en présence d'un catalyseur.[56] Yves Chauvin propose en 1970[57] un mécanisme partant d'un carbène pour expliquer cette réaction, décrite comme une cycloaddition de type [2+2] entre le complexe carbénique et une oléfine, suivie d'une rétro-cyclisation de type [2+2] qui produit une nouvelle oléfine et régénère le catalyseur (**Schéma 6**).[56] Ce mécanisme fait intervenir un métallacycle à quatre chaînons comme état de transition ou comme intermédiaire réactionnel.[58] La réaction est pilotée par l'encombrement des substituants du métallacycle, la stabilité ou la volatilité de l'oléfine produite, ou encore la présence du substrat en excès.

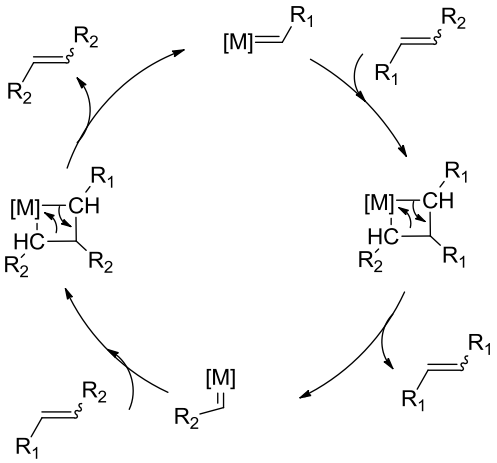
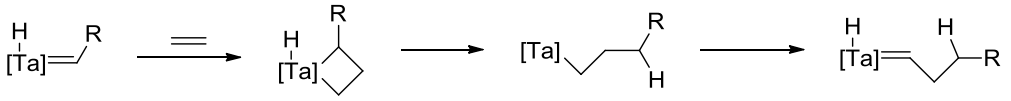


Schéma 6 : Cycle catalytique de la métathèse des oléfines catalysé par un carbène de type Schrock.[56]

La réaction de métathèse permet la polymérisation des oléfines cycliques aussi bien que la cyclisation catalytique des diènes. Si un hydrure est présent sur le métal (*cf* I.2.1) il peut être transféré à un des carbones du métallacycle et initier une polymérisation de type Ziegler-Natta (équation 18).[59]



(18)

Sous certaines conditions, on peut combiner une réaction stœchiométrique et une réaction catalytique, comme la réduction-cyclisation des énones (**Schéma 7**).[60]

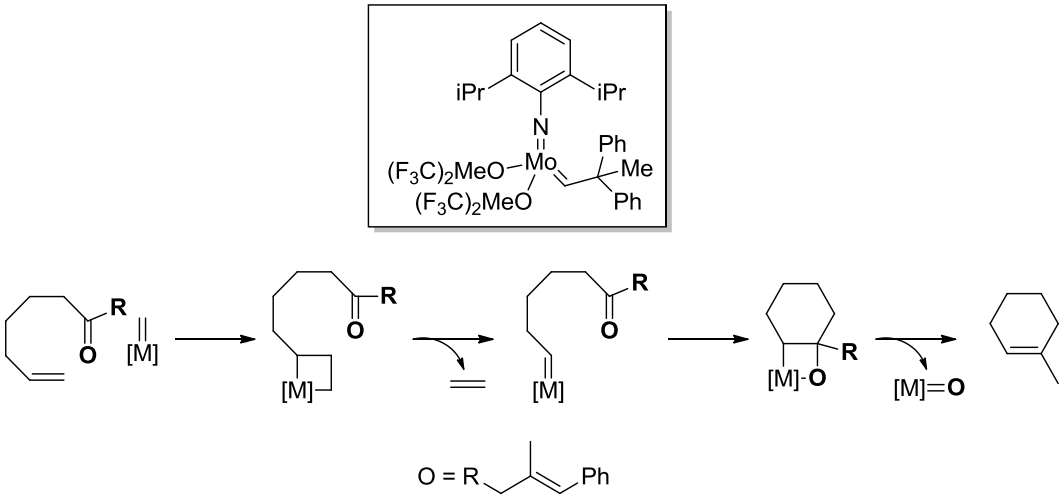
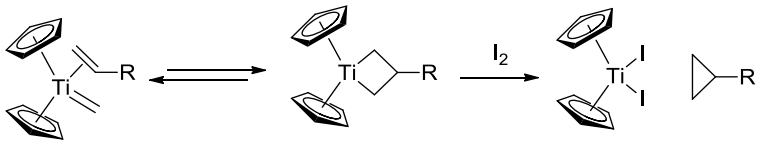


Schéma 7 : Réaction de réduction-cyclisation des énones catalysée par un complexe carbénique de molybdène.[60]

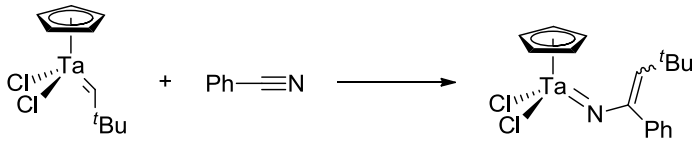
On peut également tirer profit de l'état intermédiaire, qui présente les caractéristiques d'un dialkylmétal, pour effectuer différentes réactions : cyclopropanation, qui peut se faire par addition de diiode (équation 19)[61,62] ou élimination réductrice.



(19)

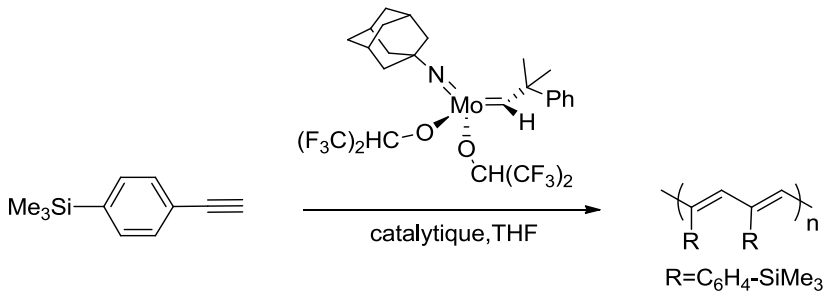
I.3.3 *Réactions de la liaison M=C avec des liaisons triples*

Ce type de réactivité est extrêmement utile pour la génération de nouveaux complexes possédant des fonctions imido (équation 20)[21] et phosphinidène par exemple.



(20)

Les carbènes de Schrock catalysent également la polymérisation des alcynes en polyacétylène par insertions successives (équation 21).[63]



(21)

Pour résumer, la forte polarité de la liaison carbone-métal dans les carbènes de type Schrock permet d'activer des molécules polaires ou insaturées ; la forte déficience électronique du métal permet de régénérer le carbène et de construire des cycles catalytiques. Le caractère multiple de l'interaction carbone-métal permet également, à partir de l'intermédiaire métallacycle, de varier les réactions possibles en faisant intervenir d'autres ligands portés par le métal ou une autre fonction portée par le substrat. Parmi ces réactions, certaines ne font pas intervenir de changement de degré d'oxydation du métal, notamment l'oléfination des cétones et les processus de métathèse.

II Scandium, Yttrium, Lutécium et les lanthanides : Définition et propriétés du groupe des terres rares[64]

L'enjeu de cette partie est de montrer en quoi la chimie faite sur le scandium, l'yttrium et le lutécium peut être comparée voire étendue à celle des autres lanthanides, et quelles sont les limites de la validité de cette comparaison.

II.1 Atomistique

II.1.1 *Configurations électroniques*

Le groupe des terres rares comprend les lanthanides (La-Yb) et les éléments du groupe 3, c'est-à-dire le premier groupe des éléments du bloc d.

Les configurations électroniques des atomes du groupe des terres rares au degré d'oxydation zéro et trois sont données en **Table 1** :

Sc	:	[Ne]	$4s^2$	$3d^1$		Sc^{3+}	:	[Ne]	
Y	:	[Kr]	$5s^2$	$4d^1$		Y^{3+}	:	[Kr]	
La	:	[Xe]	$6s^2$	$5d^1$		La^{3+}	:	[Xe]	
Ce	:	[Xe]	$6s^2$	$4f^1$	$5d^1$	Ce^{3+}	:	[Xe]	$4f^1$
Ln\{La, Ce, Gd}	:	[Xe]	$6s^2$	$4f^n$		Ln^{3+}\{La, Ce, Gd}	:	[Xe]	$4f^{n-1}$
Gd	:	[Xe]	$6s^2$	$4f^7$	$5d^1$	Gd^{3+}	:	[Xe]	$4f^7$
Lu	:	[Xe]	$6s^2$	$4f^{14}$	$5d^1$	Lu^{3+}	:	[Xe]	$4f^{14}$

Table 1 : Configurations électroniques des éléments du groupe des terres rares par ordre de numéro atomique croissant, à l'état fondamental des degrés d'oxydation (0) et (+III).

Les éléments du groupe 3 ont une configuration électronique qui respecte les règles de Klechkowski-Madelung, de telle sorte que l'appartenance du lutécium au bloc d est assez claire, en particulier si on compare sa configuration électronique à celle des autres éléments de la troisième série du bloc d : [Xe] $5s^2\mathbf{4f^{14}}3d^n$.[65]

On trouve trois exceptions aux règles de Klechkowski-Madelung dans le sous-groupe des lanthanides : une irrégularité en faveur d'une configuration faisant apparaître une couche f à moitié complète pour le gadolinium, ([Xe] $6s^24f^7\mathbf{5d^1}$), une autre pour le cérium, pour lequel l'écart énergétique entre la couche 4f et la couche 5d est inférieur à l'énergie d'appariement de deux électrons dans la couche f : Ce [Xe]$6s^24f^1\mathbf{5d^1}$, et une pour le lanthane, pour lequel la couche d est d'énergie inférieure à la couche f. Cette dernière exception a été à l'origine d'une contestation de la place du lanthane dans le bloc f : ayant son « électron différenciant » dans une orbitale de symétrie d, il a d'abord été placé dans le groupe des éléments d. Il a fallu la mise en évidence de la continuité de diverses propriétés physiques en passant du scandium à l'yttrium et au lutécium que l'on perd avec le lanthane, (évolution du rayon atomique,[66] somme des deux premières énergies d'ionisation,[66] électronégativité,[67] structure de la bande de conduction analogue à celle du bloc d, absence de superconductivité contrairement au lanthane)[65] pour reclasser le lutécium dans le groupe 3, et le lanthane dans le groupe des lanthanides.

Les différences et similarités entre lanthanides et éléments du groupe 3 se trouvent dans l'évolution des propriétés électroniques en augmentant le nombre quantique principal, noté n, dans le groupe 3 et en augmentant le nombre d'électrons dans la sous-couche f en parcourant la série des lanthanides.

II.1.2 *Orbitales de valence du groupe 3*

De même que pour les autres éléments du bloc d, les orbitales de valence du groupe 3 sont de type ns et (n-1)d,[68] n étant supérieur ou égal à 4. Comme on peut le voir en **Figure 1**, l'écart d'extension spatiale entre orbitales de cœur et orbitales (n-1)d augmente avec n ; pour n=4 les orbitales 3d ont une taille très proche de celle des dernières orbitales de cœur. Pour n=6, l'écart est le fait de la contraction lanthanidique (cf. paragraphe II.1.3). D'autre part, l'écart entre les rayons correspondant à la valeur maximale de la densité pour les orbitales ns et (n-1)d est particulièrement important pour n=4, ce qui fait qu'une éventuelle hybridation sd sera moins aisée pour la troisième série.[68]

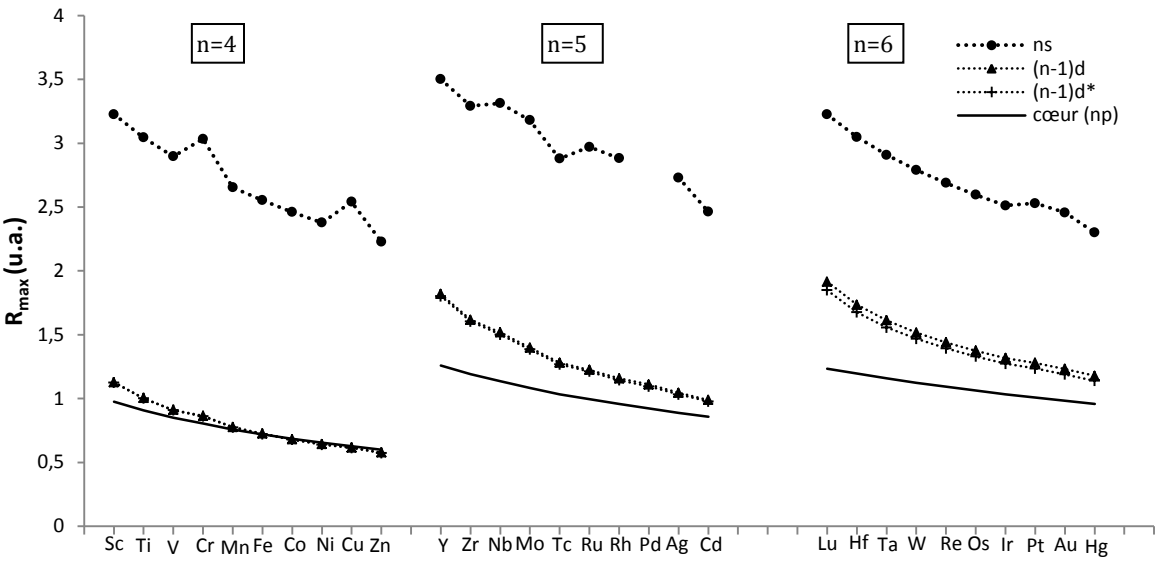


Figure 1: Rayons associés à la valeur maximale de la densité électronique pour les orbitales frontières et l'orbitale de cœur la plus étendue des éléments du bloc d des troisième, quatrième et cinquième séries du tableau périodique, dans leur état fondamental, en prenant en compte les effets relativistes.[69,70] (n-1)d* désigne les orbitales de moment angulaire l-1/2, (n-1)d celles de moment angulaire l+1/2.

D'un point de vue énergétique (**Figure 2**), l'écart entre les orbitales ns et (n-1)d est relativement faible en début de série, et est plus petit pour n=5 ou n=6 que pour n=4. Ceci est expliqué par une répulsion inter-électronique plus importante des électrons 4d et 5d par les électrons de cœur, dont certains ont le même nombre quantique secondaire l=2 ; cette répulsion par les électrons de cœur augmente l'énergie des orbitales 4d et 5d et les rapproche des orbitales 5s et 6s respectivement.[68] La proximité énergétique des orbitales 5s et 4d, 6s et 5d, ainsi que leurs extensions spatiales proches relativement à celle des orbitales 4s et 3d suggèrent que le comportement de l'yttrium et du lutécium sera différent de celui du scandium, de la même manière que l'évolution de la forme et la position énergétique des orbitales ns et np différencient les éléments des premières séries du groupe principal des éléments plus lourds.

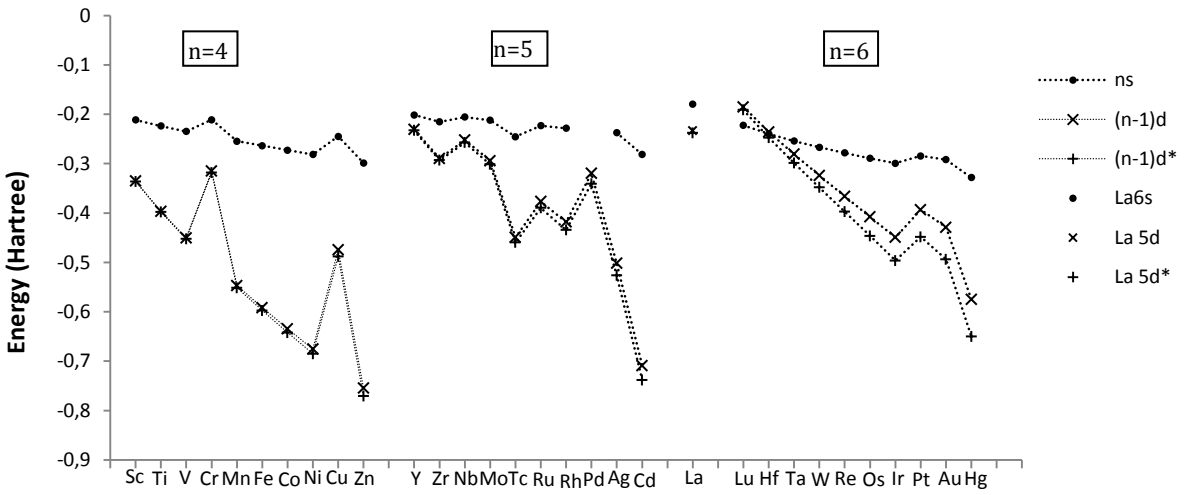


Figure 2 : Energie des orbitales ns et (n-1)d des éléments du boc d des troisième, quatrième et cinquième séries du tableau périodique et du lanthane dans leur état fondamental, en prenant en compte les effets relativistes.[69,70] (n-1)d* désigne les orbitales de moment angulaire l-1/2, (n-1)d celles de moment angulaire l+1/2.

Pour les éléments du groupe 3, les orbitales de valence sont donc de symétrie sphérique ou d, et développées à l'extérieur des orbitales de cœur. Elles restent cependant relativement hautes en énergie, les orbitales 3d du scandium étant les plus basses dans le groupe, (l'écart entre les orbitales 3d et 4d est quasiment le double de celui entre les orbitales 4d et 5d), et légèrement plus basses que celles du chrome. L'implication des orbitales np est également classiquement prise en compte pour la description des interactions entre ligands et centre métallique,[71,72] mais est discutée dans la littérature.[73–75] Ces orbitales np seraient cependant particulièrement importantes pour les premiers métaux du bloc d[73] pour lesquelles elles sont énergétiquement plus proches des orbitales ns et (n-1)d.

Passant du scandium à l'yttrium et au lutécium, on s'attend donc à une hybridation de plus en plus importante des orbitales s et d dans l'interaction avec le champ des ligands. L'augmentation de l'énergie des orbitales d du scandium au lutécium va cependant dans le sens d'une diminution de la covalence pour cette interaction.

II.1.3 *Orbitales de valence des lanthanides : orbitales f*

Les électrons des orbitales f sont décrits par un nombre quantique secondaire l=3 ; la représentation des fonctions d'ondes de l'hydrogène pour cette valeur dans une description non relativiste montre un plan nodal supplémentaire (par rapport aux orbitales d) introduit par la partie angulaire de la fonction d'onde monoélectronique. D'autre part, la partie radiale atteint son maximum pour une valeur du rayon très proche du noyau, à une valeur r_{max}^{4f} plus petite que les valeurs r_{max}^{5s} et r_{max}^{5p} du cœur Xénon (**Figure 3**).

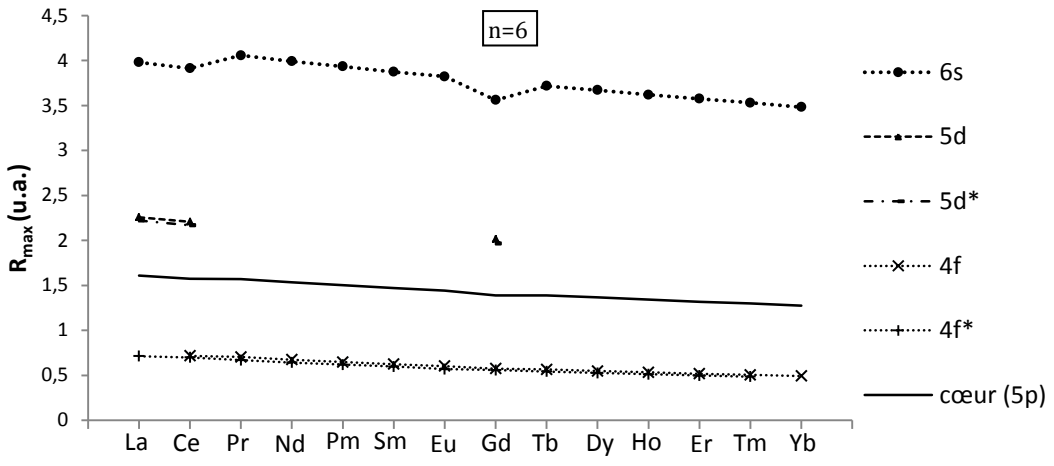


Figure 3 : Rayons associés à la valeur maximale de la densité électronique calculée pour les orbitales de valences et l'orbitale de cœur la plus étendue pour les ion Ln^{3+} dans leur état fondamental, en fonction de n le nombre d'électron f.[70] (n-1)d* désigne les orbitales de moment angulaire l-1/2, (n-1)d celles de moment angulaire l+1/2.

La « forme » des fonctions d'onde décrivant les orbitales f ont plusieurs conséquences.

La faible valeur du rayon associé au maximum de densité électronique fait que le recouvrement avec les orbitales moléculaires d'éventuels ligands est nécessairement faible,[76] et le champ des ligands devient négligeable (ou du moins de l'ordre d'une perturbation) devant d'autres phénomènes tels le couplage spin-orbite. Le fait que ce rayon associé à la densité maximale pour les orbitales f soit plus faible que celui des orbitales s et p signifie que l'écrantage par ces dernières orbitales est très faible, et les électrons f ressentent donc particulièrement l'attraction du noyau et se contractent. Des liaisons doubles avec des éléments du groupe principal sont également réputées impossibles.

Cette contraction est encore augmentée par le fait que les électrons de la couche 4f ont eux-mêmes les uns envers les autres un écrantage très faible. Par ailleurs, les électrons 5s et 5p, dont le maximum de densité est à un rayon plus grand que celui des orbitales f, se contractent également avec l'augmentation de la charge nucléaire, à cause du faible écrantage f[77] mais aussi de l'effet relativiste direct.[78] Les rayons atomiques et ioniques des lanthanides décroissent ainsi régulièrement avec l'augmentation du numéro atomique. 10% à 15% de cette contraction serait dû aux effets relativistes.[79]

Ainsi la spécificité du bloc f est fondée sur deux propriétés des lanthanides : la valeur l=3 de leurs orbitales hautes occupées et la valeur de leur numéro atomique supérieure à 50. Ces deux propriétés fondamentales sont à l'origine de la progressivité des propriétés au sein du groupe des lanthanides, par l'intermédiaire des constantes d'écran plus faibles que pour les autres valeurs du nombre quantique secondaire, et ce entre couches et au sein de la même couche, et des effets relativistes directs et

indirects qui modifient l'extension radiale mais surtout les énergies des orbitales atomiques. On peut également citer l'équilibre particulier entre l'énergie d'échange et les effets relativistes indirects qui se compensent dans des calculs relativistes utilisant le modèle de Slater pour l'énergie d'échange.[80] Les couplages spin-orbites sont également plus importants pour les couches f que s, p, et d.

II.2 Propriétés à considérer en chimie de coordination

II.2.1 *Énergies d'ionisations*

Les similarités entre lanthanides et éléments du groupe 3 sont en fait essentiellement dans le domaine de la chimie de coordination. La propriété commune la plus évidente est la suivante : tous ces éléments sont très réducteurs ($E^0_{M^{3+}/M}$ proche de -2,0 V)[64] et sont stables dans les conditions normales de la chimie de coordination dans leur état d'oxydation (+III). Si la constance de cet unique degré d'oxydation stable est « classique » au sein d'un même groupe, ce phénomène est moins courant au sein d'une même série, et n'apparaît que dans le bloc f.

Les troisièmes et quatrièmes énergies d'ionisations en fonction de Z, le numéro atomique, ont une évolution très particulière pour les lanthanides et sont présentées en **Figure 4**.

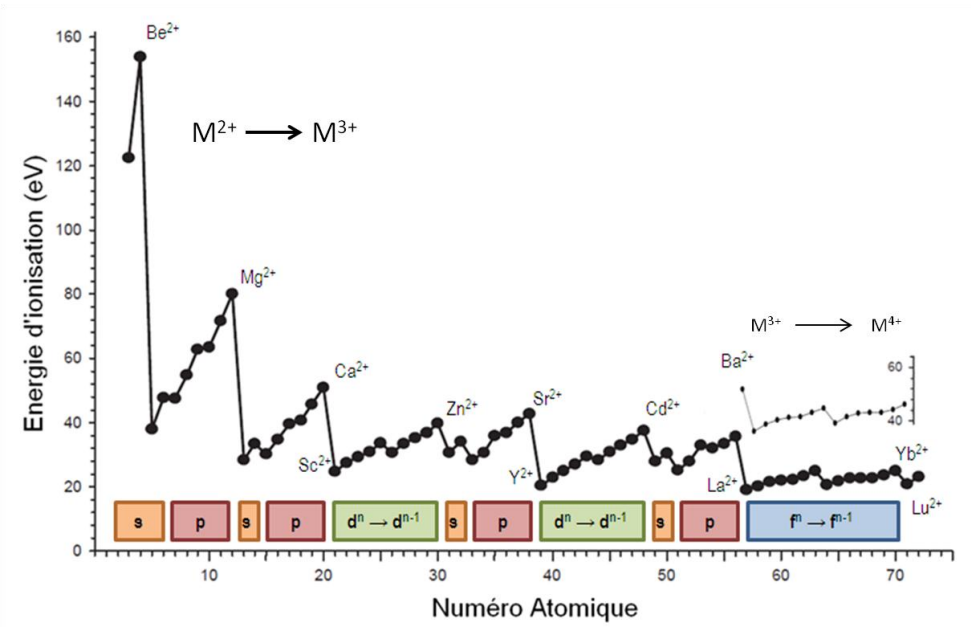


Figure 4 : Energies de troisième ionisation pour les éléments du Lithium au Hafnium[81] et de quatrième ionisation pour les éléments du Barium au Hafnium[82] en fonction du numéro atomique.

L'énergie de troisième ionisation des éléments f présente la même figure de croissance avec une rupture et une reprise pour la sous-couche demi-complète que pour les électrons p et d, mais avec une amplitude de variations beaucoup moins

importante. Le tri-cation est ainsi très facilement accessible pour l'intégralité des lanthanides.

Si la rupture de pente au niveau de la couche demi-complète a été reliée aux interactions d'échange et de corrélation,[81] la décroissance d'amplitude entre les couches p, d et f est due à la décroissance de l'écrantage des électrons au sein de ces couches.[82] La faible valeur de l'écrantage f est ainsi particulièrement importante pour la constance du degré d'oxydation (+III) dans la série des lanthanides.

L'énergie d'ionisation à mettre en jeu pour atteindre l'état Ln^{4+} est de l'ordre de la somme des trois premières énergies d'ionisation de chaque élément 4f, et est comparable à l'énergie de troisième ionisation du zinc par exemple. (**Figure 4**). Cet état n'est donc pas accessible dans les conditions de la chimie de coordination. Pour les éléments scandium et yttrium, la troisième ionisation permet d'atteindre la configuration électronique du gaz rare le plus proche. La quatrième ionisation est ainsi particulièrement défavorable dans ces deux cas.

En dehors des éléments tels l'europium, l'ytterbium et le samarium, pour lesquels l'état d'oxydation (+II) est relativement stable, la chimie de coordination des terres rares concerne essentiellement le degré d'oxydation (+III). Il existe cependant de rares exemples de complexes monométalliques de scandium, d'yttrium[83,84] et des lanthanides usuellement trivalents[85] pour lesquels le métal est au degré d'oxydation (+II)[86–90] ou (0).[91]

II.2.2 *Rayon ionique*

Le tracé de l'évolution du rayon ionique en coordinance 6 pour les tri-cations du groupe des terres rares par numéro atomique croissant est représenté en **Figure 5**.

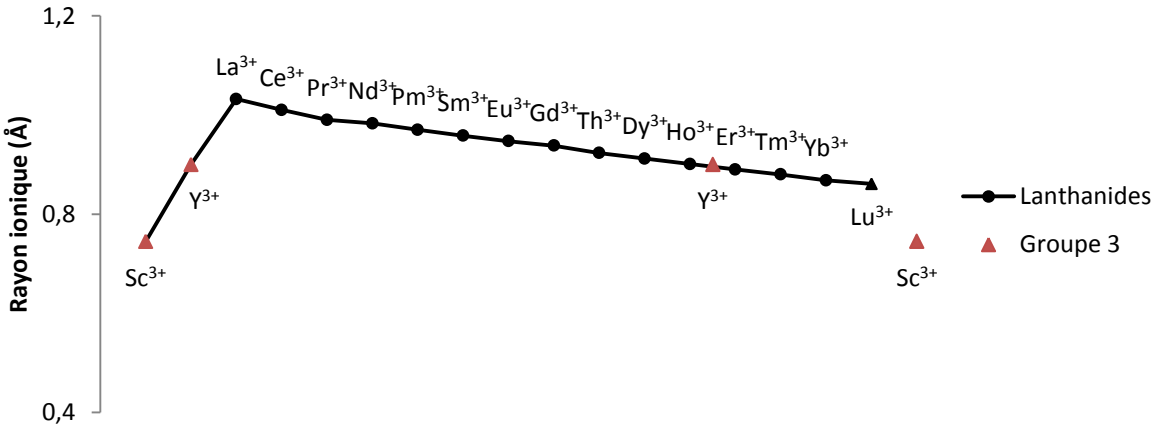


Figure 5 : Evolution du rayon ionique en coordinance 6 au sein du groupe des terres rares.[92]

La position du lutécium dans la continuité des lanthanides paraît naturelle (on n'attend pas de changement remarquable du rayon ionique en passant des configurations [Xe] $4f^{13}$ pour Yb^{3+} à [Xe] $4f^{14}$ pour Lu^{3+}). On constate que le rayon ionique de l'yttrium est très proche de celui de l'holmium et enrichit la série des tri-

cations lanthanides. Au contraire le scandium en est relativement éloigné, et peut être vu comme une extrapolation de cette série. Ainsi, les terres rares forment une série de trications au pouvoir polarisant proche, à l'exception du scandium qui a un pouvoir polarisant remarquable dans ce groupe.

II.2.3 *Orbitales de valence*

Il découle des paragraphes précédents que la couche de valence des éléments du groupe 3 est constituée des orbitales ns et (n-1)d, mais que les orbitales np sont également impliquées dans les interactions avec le ligand. Pour l'espèce M^{3+}, les trois types d'orbitales sont mis en jeu.

Si la couche de valence des lanthanides est quant à elle formée des orbitales 6s et 5f, ces dernières sont trop concentrées à l'intérieur du cœur Xénon pour intervenir de manière conséquente dans la coordination de ce métal. Le recouvrement des orbitales f avec les orbitales moléculaires d'un éventuel ligand est très faible, même s'il a été montré qu'il était non nul.[93] Les autres orbitales vacantes pouvant entrer en jeu pour la construction d'une interaction à caractère covalent sont les orbitales 5d.[94] Dans la plupart des modélisations, les orbitales f sont incluses dans un potentiel de cœur,[95,96] et seules les orbitales 5s, 5p, 5d et 6s sont explicitement traitées. Contrairement aux métaux de transition, les orbitales 6p vacantes n'interviennent pas dans la description de l'espace actif pour les lanthanides.[97]

D'une manière générale, le groupe des terres rares se définit par :

- La constance du degré d'oxydation (+III) pour tous les membres de ce groupe, et le fort pouvoir réducteur des quelques éléments accessibles dans leur degré d'oxydation (+II) (Sm, Eu, Yb le plus couramment, Tm, Dy, Nd, Y, Sc dans de rares cas)
- Un rayon ionique relativement important comparativement à celui des métaux de transition, mais décroissant quasi-continûment du lanthane à l'ytterbium, en incluant l'yttrium.
- Des orbitales de valence hautes en énergies, de symétrie s, d, et p dans le cas de l'yttrium et du scandium.

Les interactions des terres rares avec leurs ligands sont souvent considérées comme essentiellement ioniques, et l'inaccessibilité de tout autre degré d'oxydation que le degré III interdit les processus classiques d'addition oxydante et élimination réductrice trouvés en catalyse. D'autres processus sont cependant possibles, qui ne nécessitent pas d'impératifs de symétrie comme dans le cas des complexes de métaux de transition mettant en jeu des orbitales d facilement accessibles.[91]

Dans ce groupe, le scandium fait cependant figure d'exception : ses orbitales de valence de symétrie d sont en effet relativement basses en énergie, et comparables à celles du chrome par exemple, tandis que tous les autres membres du groupe des terres rares ont des orbitales d d'énergie supérieure à celle de tout élément de

transition en dehors du groupe 3 (**Figure 2**). Sa petite taille au sein du groupe des terres rares lui confère un pouvoir polarisant important. Enfin, la proximité spatiale de ses orbitales 3d par rapport aux orbitales du cœur argon le différencie clairement des autres éléments, de la même manière que les éléments de la première série des métaux de transition se différencient des éléments des séries suivantes. Finalement, dans son livre d'introduction à la chimie des terres rares, Simon Cotton insiste sur le fait que « la chimie du scandium diffère à la fois de celle des métaux de transition et de celle des terres rares. »[98]

II.3 Chimie de coordination des terres rares au degré d'oxydation III

De nombreux ouvrages et revues (dont les revues annuelles de F. Eldelmann)[99] sont dédiées à l'exposé de la chimie organométallique des terres rares.[100,101,102,64,103] Les paragraphes suivants ne sont qu'une description rapide des points importants dans ce domaine.

II.3.1 *Coordination et voies de synthèse*[64,101,103,104]

II.3.1.a ***Sphère de coordination***

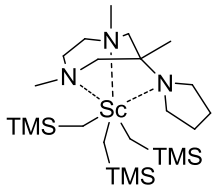
La taille importante des cations des terres rares leur permet d'accommoder un grand nombre de ligands (avec une coordinance variant de 3, pour des ligands fortement encombrés, à 12). Dans le cas des lanthanides, le caractère non directionnel et (ou) l'inaccessibilité des orbitales frontières 4f facilite à la fois ce grand nombre de ligands et leur labilité.

Le caractère fortement ionique des terres rares nécessite des ligands fortement donneurs d'électrons (anioniques ou neutres). Leur rayon ionique important requiert également un encombrement stérique important, pour éviter les redistributions de ligands et les dimérisations.

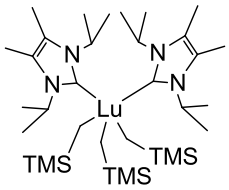
Les cyclopentadiényles (Cp) ont eu un rôle essentiel dans les premiers développements de ce domaine,[100] permettant l'isolation des premiers complexes organométalliques de terres rares.[105] Désormais un grand nombre de ligands sont disponibles, dont les principaux représentants sont nommés ci-dessous.

Ligands neutres :

Certains ligands n'ont d'autre rôle que d'augmenter la solubilité des complexes ou la pression stériques au sein de la sphère de coordination, parfois en introduisant de la chiralité. Ce sont généralement des éthers, des amines, des carbènes N-hétérocycliques…



Organometallics **2008**, 27, 5339

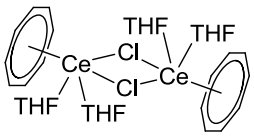


ZAAC **2007**, 633, *5-6*, 888.

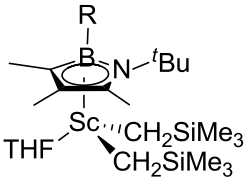
Schéma 8 : Exemples de ligands neutres utilisés pour la coordination des terres rares.

Ligands chargés :

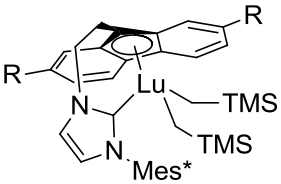
Les premiers ligands développés sont cycliques et sont η-coordinés, ce qui permet un encombrement stérique maximal au plus près du ligand. Les ligands cyclopentadiényles ont été déclinés en faisant varier leur substitution, en introduisant un ou plusieurs hétéroatomes, en les incluant dans une structure chélate, en augmentant le nombre d'atomes dans le cycle….



J. Organomet. Chem. **1971**, 28, C24



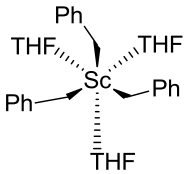
Organometallics 2009, 28, 517



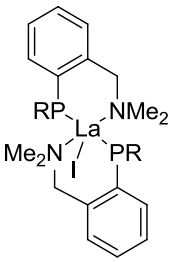
Dalton Trans. 2009, 8963.

Schéma 9 : Exemples de ligands chargés en coordinance η développés pour la chimie des terres rares.

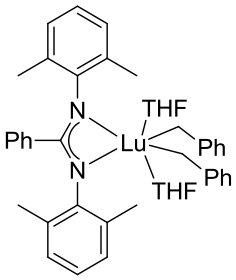
Un très grand nombre de ligands chargés en coordinance σ ont également été développés, en tant que support de la réactivité du complexe (alkyls, aryls, amidures, phosphures…**Schéma 10**, gauche) aussi bien que comme ligand ancillaire. Dans ce dernier cas, il s'agit d'espèces chélates pour lesquelles la charge est relativement délocalisée (**Schéma 10**, droite).



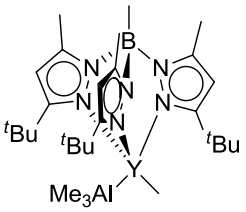
Organometallics **2008**, 27, 1501.



Organometallics **2004**, *23*, 2734.



J. Organomet. Chem. **2009**, *694,* 1289.

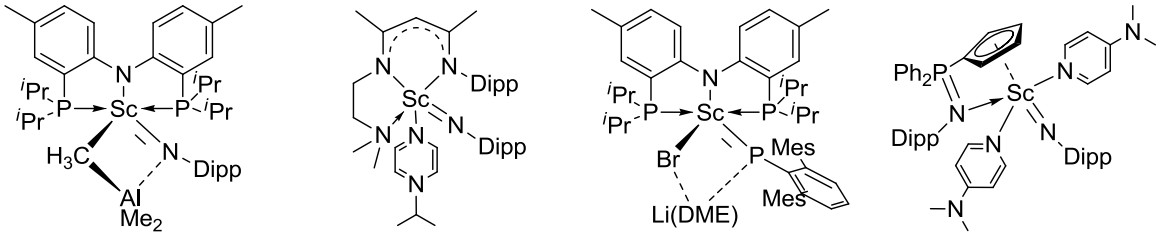


Angew. Chem. Int. Ed. **2008**, *47*, 9560.

Schéma 10 : Exemples de ligands chargés couramment utilisés en chimie des terres rares.

Les espèces dianioniques telles le ligand cyclooctatétraényl sont réputées être de très bons ligands ; il est cependant très rare de trouver des espèces pour lesquels cette double charge n'est pas délocalisée ; ceci est dû à la très faible propension des premiers éléments du bloc d à supporter une liaison double terminale.[106,107] Seuls

quatre exemples[108,109,110,111] de complexes de terres rares isolés pour lequel un tel ligand n'est pas pontant existent dans la littérature, avec le scandium (**Schéma 11**). Ce dernier est en effet celui qui a les orbitales d les plus accessibles et la taille la plus petite.



Angew. Chem. Int. Ed. **2008**, *47*, 8502.

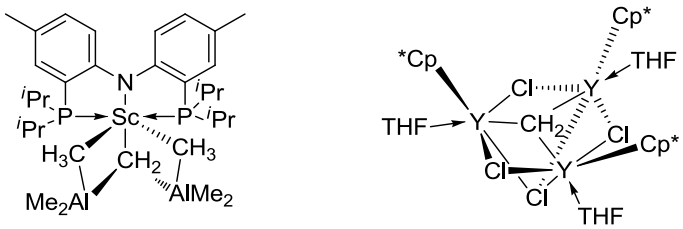
Chem. Commun. **2010**, *46*, 4469.

J. Am. Chem. Soc. **2010**, *132*, 3691.

Chem. Commun. **2012**, *48*, 7516.

Schéma 11 : Représentation des quatre complexes de scandium présentant une liaison double terminal entre le scandium et un ligand.

De même, il n'existe que deux exemples de carbènes de terres rares de type Schrock, qui n'ont pas été caractérisés structuralement.[112] D'autres tentatives ont été menées en utilisant des analogues du réactif de Tebbe[113] ou la stabilisation d'un fragment CH_2^{2-} par plusieurs atomes de terres rares[114] :



J. Am. Chem. Soc. **2008**, *130*,14438

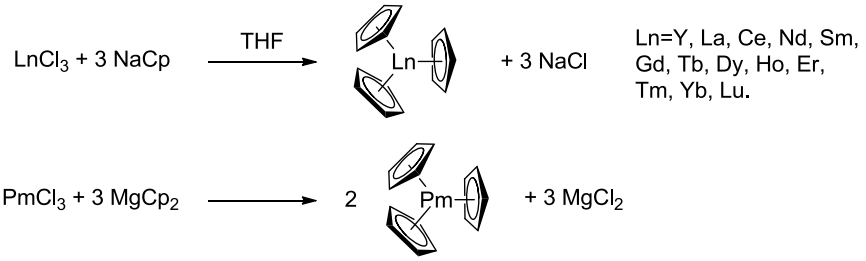
J. Am. Chem. Soc. **2006**, *128* , 9298

Dans ces espèces, l'un des doublets libres du carbone au moins est stabilisé par une interaction à trois centres, deux électrons. On ne peut donc pas réellement parler d'interaction double avec un même centre métallique. Les groupements imido et phosphinidènes, réputés inaccessibles pour les terres rares, ont nécessité de développer des précurseurs et des voies de synthèse adaptées (encombrement intrinsèque important du précurseur amidure ou phosphure, ou augmentation de la pression stérique dans la sphère de coordination). De la même manière, une autre stratégie a été adoptée pour tenter de s'approcher d'un carbène de terre rare, et est présenté en partie III de cette introduction.

II.3.1.b Synthèses[100]

Les terres rares sont extrêmement oxophiles, et se manipulent donc sous atmosphère inerte. Si le précurseur utilisé est à l'état métallique, une atmosphère d'argon est requise, le métal réagissant avec le diazote. Diverses voies de synthèse existent, et sont présentées dans ce qui suit.

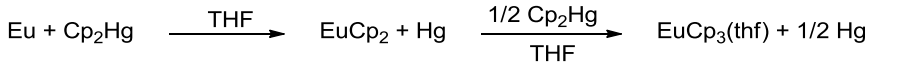
Par métathèse de sels :



En faisant varier la stœchiométrie, on peut ainsi substituer un nombre variable d'halogénure par autant de ligands ; on peut également changer les halogénures par des triflates ou des alcoolates, pour en augmenter la solubilité par exemple.

Cette méthode est la plus simple à mettre en œuvre, mais a certains inconvénients : des réactions de redistribution des ligands sont fréquentes, si l'encombrement stérique n'est pas suffisant. D'autre part, les produits et les réactifs sont en équilibre, et il faut en général un peu de temps pour atteindre cet équilibre, ce qui n'est pas souhaité si les espèces sont trop réactives. Par exemple pour le prométhium, on utilise le sel de magnésium du cyclopentadiényle fondu. L'utilisation d'un ligand trop encombrant peut limiter le nombre de substitutions successives, la métathèse de sel étant en compétition avec l'équilibrage de la pression stérique. D'autre part, la séparation des sels n'est pas toujours aisée ; on peut également avoir des complexes « ates » pour les plus gros rayons ioniques.

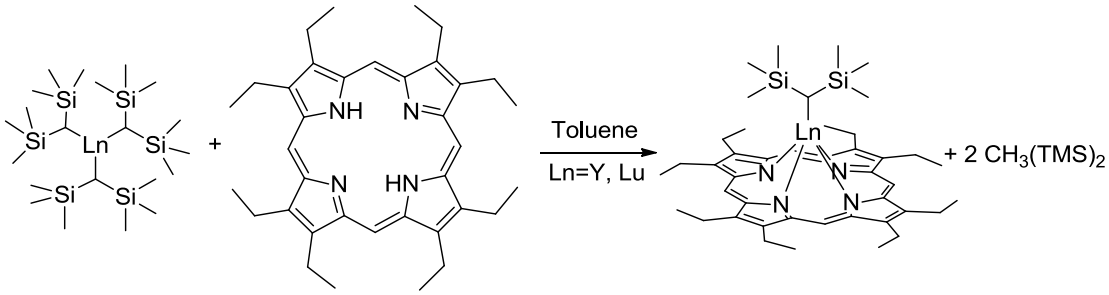
Par oxydation-transmétallation[101,115]



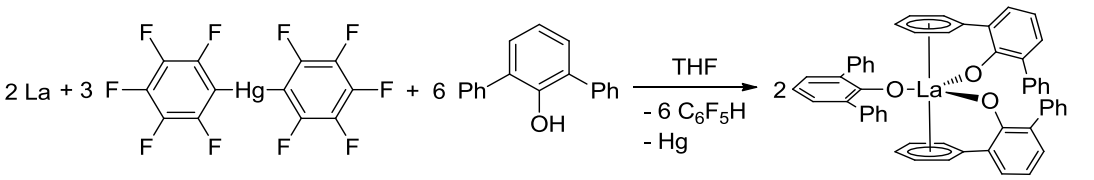
Cette méthode permet d'éviter la présence de sels dans le milieu réactionnel, et d'obtenir des complexes de lanthanides II. Elle présente l'inconvénient de la synthèse de l'organo-mercurique (ou stannate) correspondant.

Dans la même logique, et pour éviter l'utilisation de mercure, des pseudo-grignards de lanthanides sont synthétisés à partir de bormo- ou iodo-aryls, le plus souvent pour des lanthanides pour lesquels le degré d'oxydation II est particulièrement stable (Sm, Eu, Yb).[116,117]

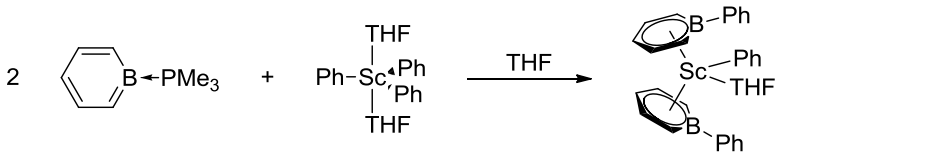
Par déprotonation d'un précurseur de ligand[118,119]



Cette méthode est également très utilisée, mais nécessite la préparation du précurseur trialkyl, obtenu par métathèse de sel ou oxydation-transmétallation. Dans ce dernier cas, les deux réactions peuvent être réalisées *in situ* (équation 18):[120]



Prenant parti de la forte nucléophilie du groupement aryl ou alkyl plutôt que de sa basicité, on peut également transformer un précurseur de ligand par addition nucélophile (équation 19).[121]



Le choix de la stratégie adoptée se fait en fonction de la nature du métal, de celle du ligand, mais surtout de la réactivité attendue ultérieurement. Par exemple pour une catalyse de polymérisation par un précurseur cationique, la présence de solvant coordinant peut avoir une influence non négligeable sur la cinétique ou la nature du cycle catalytique, de même que la présence de sels « ate ». Les solutions redox sont préférentiellement utilisées pour l'obtention de complexes des métaux pour lesquels un degré d'oxydation (+II) est accessible. Au cours de cette thèse, les stratégies présentées en équations 14 et 17 seront utilisées.

II.3.2 *Réactivité des complexes organométalliques de terres rares.*[104,122,99]

Etant donné la valeur des potentiels redox entre les états d'oxydations (+II) et (+III) des terres rares,[64] les réactions d'éliminations réductrices, si importantes en catalyse, ne sont pas observées et l'état d'oxydation (+III) est constant au cours des transformations qui suivent une éventuelle oxydation initiale. La réactivité des complexes organométalliques de terres rares est ainsi essentiellement le résultat de la forte polarisation des liaisons métal-carbone ou métal-hétéroélément, et de la pression stérique au sein de la sphère de coordination. Divers mécanismes sont possibles : insertion d'espèces insaturées, métathèse de liaison σ, élimination de proton ou de

méthyl en position β sur un ligand alkyl, attaque nucléophile du ligand sur une espèce pré-coordinée, déprotonation d'une position acide.

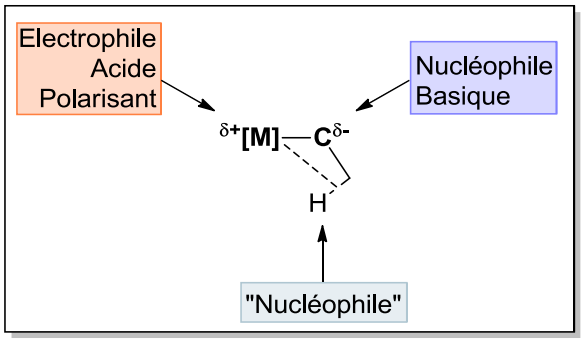
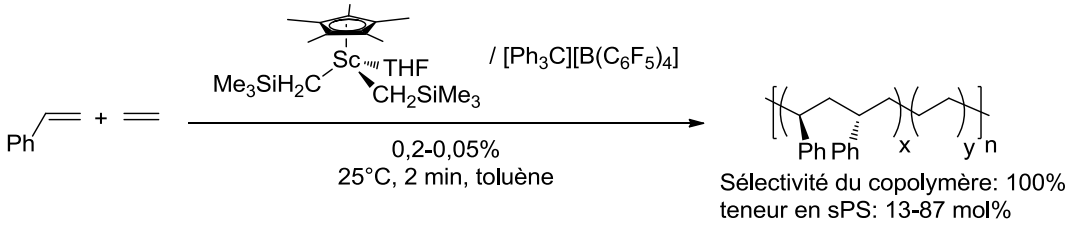


Schéma 12 : Représentation des différents types de réactivités au sein des complexes organométalliques de terres rares.

Les ligands de type alkyl, aryl, amidure, phosphure, hydrure sont directement impliqués dans cette réactivité, qui est orientée par les co-ligands favorisant l'un ou l'autre des mécanismes possibles. Les différents mécanismes peuvent être les étapes de divers processus catalytiques, dont quelques exemples sont donnés ci-dessous :

Polymérisation d'alcènes[123]



(20)

Les complexes cationiques de terres rares sont particulièrement actifs pour ce genre de catalyse ; la première étape est une insertion de l'alcène dans la liaison Ln-R restante après la cationisation, puis des insertions successives permettent la croissance de la chaîne.

Dimérisation des alcynes[124]

Un alcyne est inséré dans une liaison métal-alcyne, puis une métathèse de liaison σ permet la libération du produit et la régénération du catalyseur (**Schéma 13**).

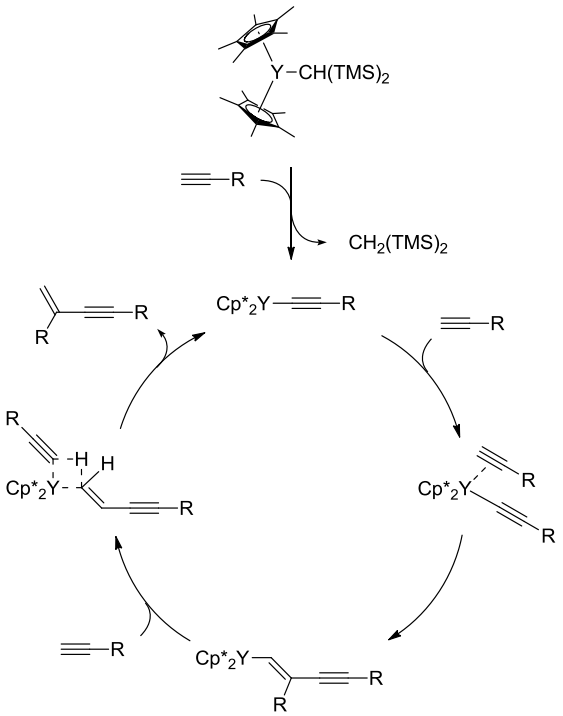


Schéma 13 : Cycle catalytique de dimérisation des alcynes catalysée par un alkyl yttrium.

Hydroamination-cyclisation d'énamines[125] ***ou aminoallènes***[126]

Ce type de catalyse met en œuvre à la fois la basicité d'un ligand fortement chargé et l'insertion d'une espèce insaturée dans la liaison terre rare-amidure très polarisée et réactive, résultant de la déprotonation d'une amine par ce ligand basique.

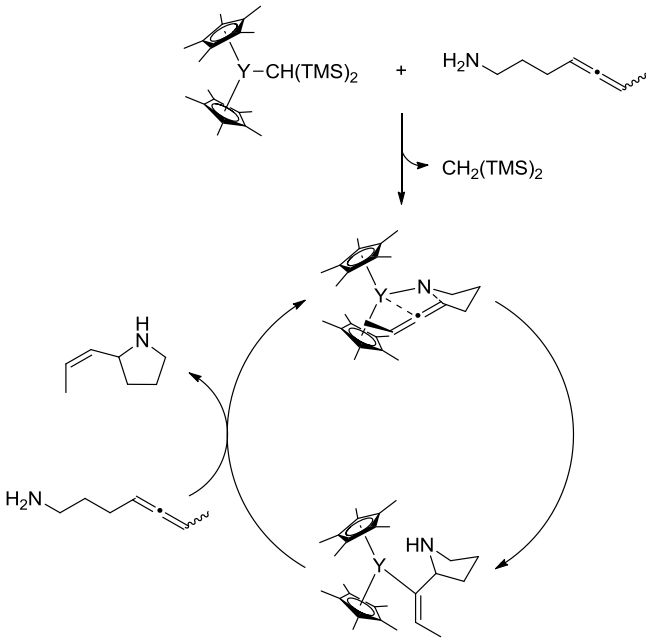


Schéma 14 : Cycle catalytique de l'hydroamination-cyclisation d'un aminoallène terminal catalysé par un alkyl yttrium.

Ce genre de cycle est valable en intermoléculaire, et avec différents groupements : phosphines, silanes, thiols, pourvu que l'intermédiaire reste suffisamment nucléophile pour faire l'insertion de l'insaturation, activée par le centre métallique.

Réaction de Tishchenko[105]

C'est ici la nucléophilie d'un ligand, puis de l'alcoolate formé, ainsi que l'acidité de Lewis du métal qui sont mis en jeu.

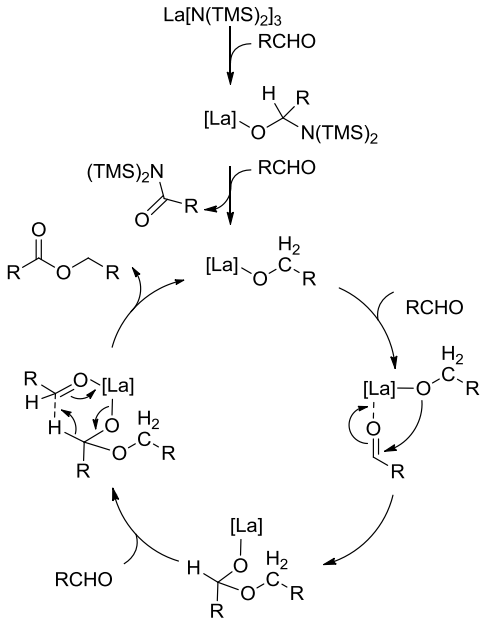


Schéma 15 : Cycle catalytique pour la réaction de Tishchenko catalysée par un amidure de lanthane.

Malgré l'absence de certains mécanismes classiques de la chimie des métaux de transition, la chimie organométallique des terres rares introduit de nouveaux outils et mécanismes réactionnels en catalyse homogène, qui sont déjà largement mis en œuvre par l'industrie.[92]

III Carbènes phosphorés

III.1 Utilité du phosphore pour la stabilisation de carbènes

Si on considère le **Schéma 3** et **Schéma 4** ci-dessous, les éléments du groupe des terres rares se situent *a priori* dans la catégorie des carbènes de Schrock (**Schéma 3**) et la configuration ne présentant aucun électron sur le métal et quatre électrons sur le carbone (**Schéma 4**) devrait avoir une part assez importante dans la description de l'état électronique final du complexe.

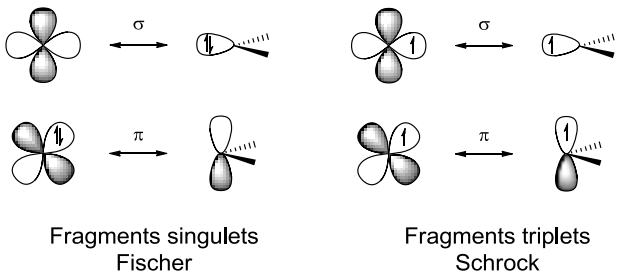


Schéma 3. Représentation classique des interactions entre un fragment carbène et un métal dans les configurations électroniques correspondant aux deux états fondamentaux possibles du carbène après une coupure homolytique de la liaison métal-carbone (et relaxation).

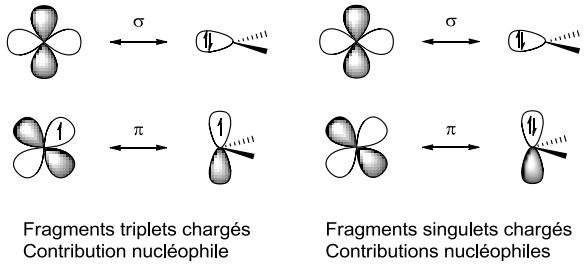


Schéma 4. Représentation des interactions entre un fragment carbène et un métal dans des configurations électroniques du carbène résultant d'une coupure (partiellement) hétérolytique de la liaison métal-carbone.

D'un point de vue purement spéculatif, on peut donc espérer faire interagir un précurseur métallique dans son degré d'oxydation III (sans électron de valence) et un dianion géminé pour obtenir des complexes de terres rares se rapprochant le plus possible d'un complexe carbénique. La voie de synthèse correspondante, représentée en **Schéma 16**, paraît très simple :

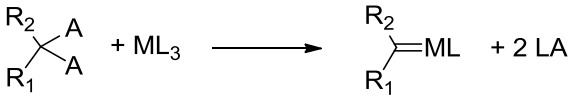
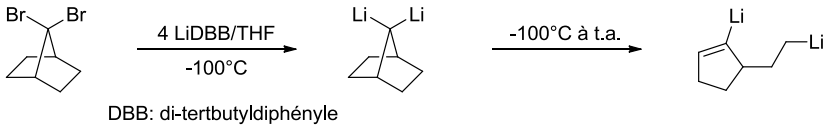


Schéma 16 : Schéma de principe pour la synthèse d'un complexe carbénique de lanthanide à partir d'un précurseur non carbénique.

Si A est un cation, il doit être plus électropositifs que les métaux utilisés pour que la métathèse de sel soit favorable. Ceci nous limite aux alcalins pour A, étant donné les électronégativités en jeu. Si A est l'hydrogène, il faut que le ligand L porté par le métal soit plus basique que le monoanion et le dianion coordinés au métal, ou que l'un ou l'autre des produits soit volatil ou insoluble.

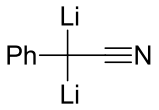
Le premier dianion géminé est reporté en 1953 par West et Rochow.[127] Ces espèces[128,129] ont connu un important développement dans les années 1970 pour leur utilité en chimie organique ; elles permettent en effet une double réactivité qui limite le nombre d'étapes de synthèse. En l'absence de groupements stabilisants, les conditions de synthèse par réduction d'un précurseur halogéné ou métallé sont assez

dures et les gem-dianions résultants très réactifs, comme c'est le cas pour ce 7,7-dilithionorbornane[130] qui doit être conservé et utilisé à basse température.

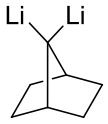


(21)

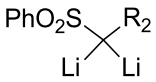
L'utilisation de groupements stabilisants en α du carbone porteur de la charge augmente l'acidité des protons qu'il porte, ce qui permet de se contenter d'utiliser des bases fortes au lieu de réducteurs radicalaires ou métalliques. Cette stratégie s'est montrée particulièrement riche,[129] et tolère un nombre varié de substituants (**Table 2**).



J. Am. Chem. Soc. **1966**, *88*, 2348



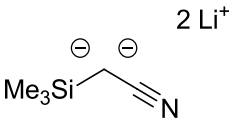
Tetrahedron Lett. **1988**, *29*, 5237.



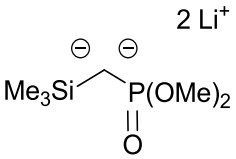
J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1973**, *1*, 1166.

Table 2 : Exemples de dianions utilisés *in situ* et leur référence.

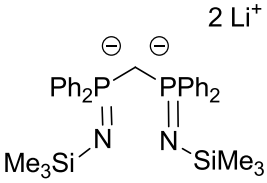
Cependant ces dianions sont généralement obtenus *in situ*, avec des rendements variables et aucune méthode de purification. Il existe peu de dianions géminés isolés et ayant pu être caractérisés structuralement par diffraction de rayons X (**Table 3**).



Chem. Ber. **1989**, *122*, 1307.



Angew. Chem.-Int. Ed. **1999**, *38*, 92.



J. Am. Chem. Soc. **1999**, *121*, 2939
Angew. Chem. Int. Ed. **1999**, *38*, 1483

Table 3 : Exemples de dianions ayant été isolé et caractérisés par diffraction de rayons X.

Dans cet ensemble, les dianions stabilisés par des phosphores hypervalents sont particulièrement remarquables,[131] et ont été l'objet de controverses.[132] Les ylures de phosphore sont bien connus, mais l'adjonction d'un deuxième phosphore hypervalent à un même carbone lui confère des propriétés très particulières. Ainsi, le bis-(diphénylméthylphosphoranylidène)méthane[133] **1** ne peut être déprotoné ailleurs que sur le carbone pontant (**Schéma 17**).

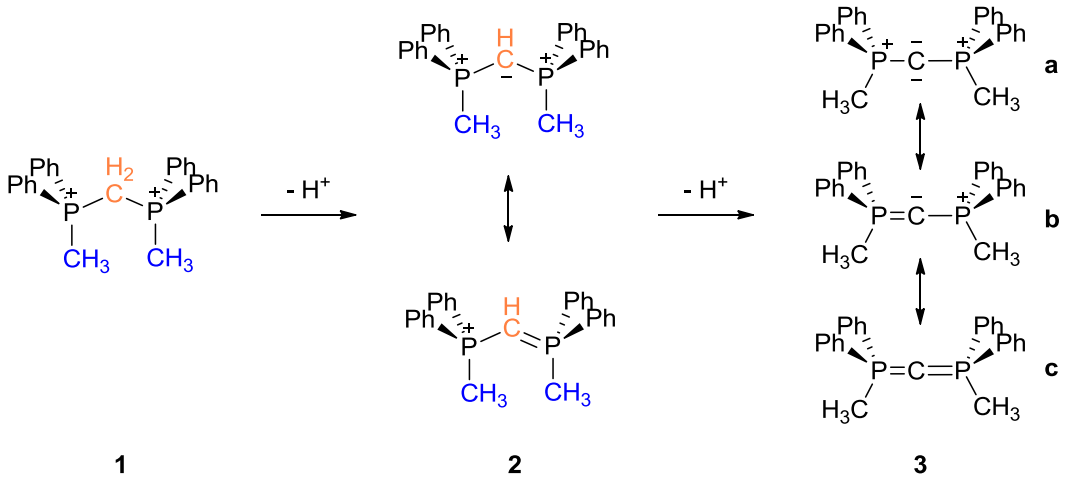
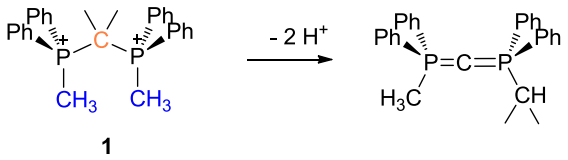


Schéma 17 : Effets des déprotonations successives du sel de bisphosphoranylidène **1**. Les groupements bleutés représentent les positions basiques, les groupements orangés les positions acides

Des essais de déprotonation en ayant remplacé les deux hydrogènes centraux par deux groupements méthyles ont abouti à une migration de ces groupements vers l'un des méthyles non pontant (équation 22).[134]



(22)

Ceci souligne la remarquable efficacité de la stabilisation de la densité électronique au carbone par deux phosphores hypervalents.

Si on regarde la forme mésomère **3a** dans le **Schéma 17**, les carbodiphosphoranes pourraient apporter quatre électrons à un centre métallique. D'autre part, un certain nombre de phosphonium ont déjà été utilisés pour l'obtention de carbènes, notamment par Guy Bertrand, avec par exemple les phosphino-phosphoniocarbènes[135] (**Schéma 18**)

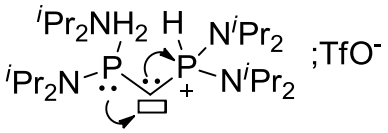
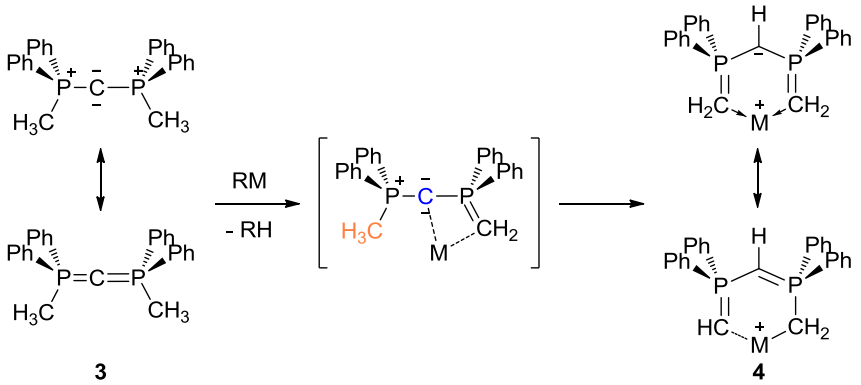


Schéma 18 : Représentation de la stabilisation des doublets non liants au phosphore et au carbone au sein d'un phosphino-phosphoniocarbène.

Le phosphore est en effet un substituant particulièrement adapté pour l'obtention de carbènes ayant une réactivité plus proche de celle des premiers carbènes instables isolés.[136] Ceci est dû à la fois à son électronégativité proche de celle

du carbone, ce qui lui permet de ne pas stabiliser excessivement la paire σ par effets inductifs (**Schéma 1**, partie I.1) et à une stabilisation par effet mésomère donneur modérée ou accepteur fort lorsqu'il est hypervalent. Cependant leur chimie de coordination est assez peu développée ; les raisons invoquées sont essentiellement une géométrie préférentiellement linéaire autour du carbone, ce qui est peu favorable à la coordination à un centre métallique et demande un surcroît d'énergie pour la formation d'une telle interaction, et la difficulté à assurer la stabilisation par donation π de la paire libre du phosphore en raison de la facilité avec laquelle les phosphines s'isomérisent.[137]

De manière similaire, la chimie de coordination des carbodiphosphoranes est assez peu développée ; sont reportés des complexes d'argent, de nickel et de palladium,[138] ainsi qu'un complexe de tungstène qui n'a pas été caractérisé structuralement.[139] Les études théoriques faites sur le sujet comparent l'interaction carbone-métal à celle obtenue avec un carbène N-hétérocyclique,[140] qui est principalement σ donneur et très faiblement π accepteur. Il faut donc augmenter la densité électronique sur le carbone pour obtenir un précurseur carbénique capable d'établir une double liaison par donation vers un métal. Or une déprotonation supplémentaire du carbodiphosphorane **3** rend le carbone central plus basique que le carbone du dernier méthyle non pontant ; il y a alors prototropie depuis le groupement CH_3Ph_2P- jusqu'au groupement P-C-P pour donner **4** (équation 23).[141]



(23)

Aucune double déprotonation de l'espèce **3** n'a été reportée jusqu'à présent dans la littérature. En revanche, l'utilisation d'éléments plus électronégatifs que le carbone en lieu et place des méthyles a permis cette double déprotonation (**Schéma 19**).

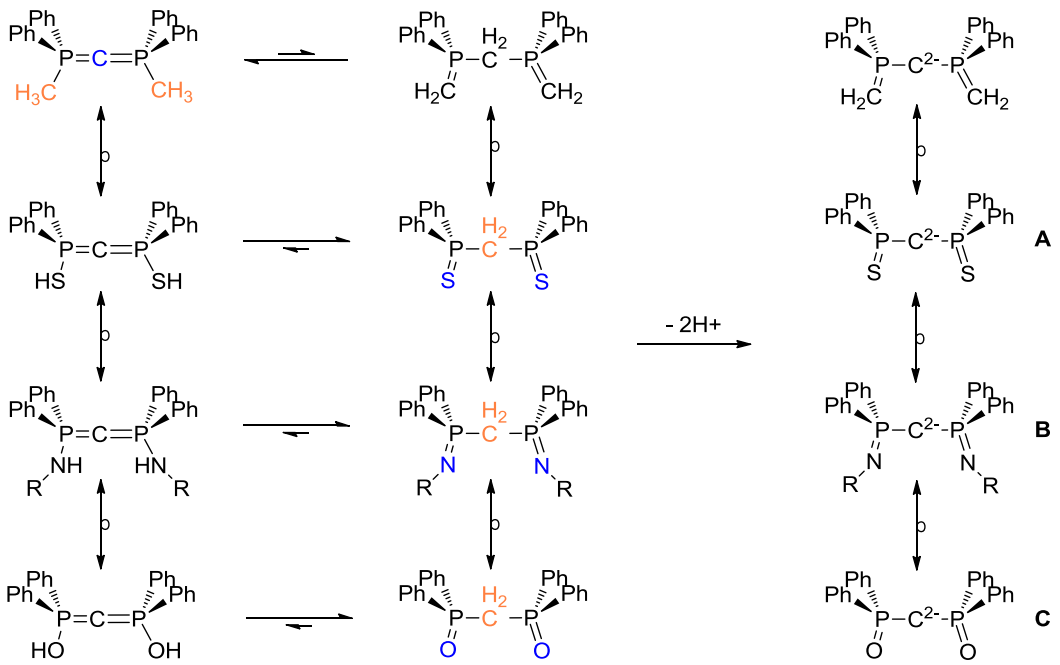


Schéma 19 : Analogies isolobales entre les monoanions et dianions phosphorés et d'éventuels dérivés des carbodiphosphoranes.[131]

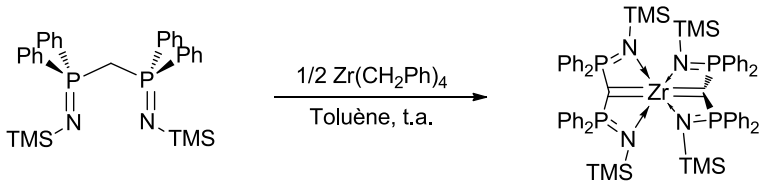
Les dianions de type A-B[142,143,144] sont obtenus de manière quantitative avec différents contre-cations et sont isolables. Leur chimie de coordination a été développée à partir des années 2000, notamment par les équipes de Cavell, de Liddle et au sein du laboratoire, en particulier en ce qui concerne les espèces **A** et **C**.[1]

III.2 Synthèse et réactivité de complexes porteurs d'un dianion stabilisé par deux phosphores hypervalents.

On distingue trois stratégies pour l'obtention de complexes de métaux de transition porteurs de dianions stabilisés par des phosphores hypervalents.[145,146] Elles sont décrites succinctement ici.

III.2.1 *Déprotonation dans la sphère de coordination d'un métal.*

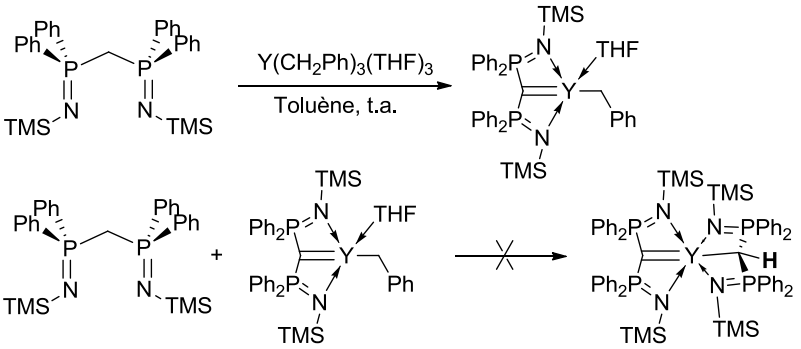
La double déprotonation d'un précurseur neutre dans la sphère de coordination d'un métal porteur de ligands fortement basiques est historiquement la première méthode utilisée pour l'obtention de complexes porteurs d'un dianion géminé stabilisé par deux phosphores hypervalents. Les premières synthèses sont faites par Cavell avec du samarium[147] et du zirconium (équation 24).[148]



(24)

[1] Hadrien Heuclin, thèse de sciences, 2 octobre 2012

La mise en œuvre de ce type de synthèse est relativement simple, mais cette méthode possède certaines limites intrinsèques : si le rayon ionique du métal utilisé ou l'encombrement stérique du ligand est trop important, il peut y avoir échec de la déprotonation (équation 25 et 26) ;[149] la basicité de la base coordinée au métal doit être adaptée à l'acidité des protons PCH_2P. D'autre part, cette méthode ne permet pas l'accès aux complexes anioniques (cf III.2.2, équation 28).

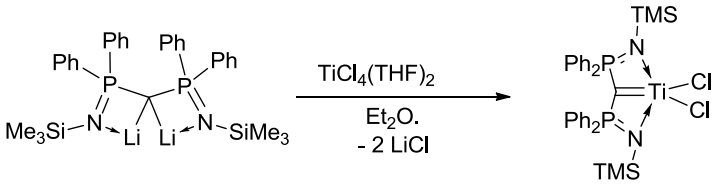


(25)

(26)

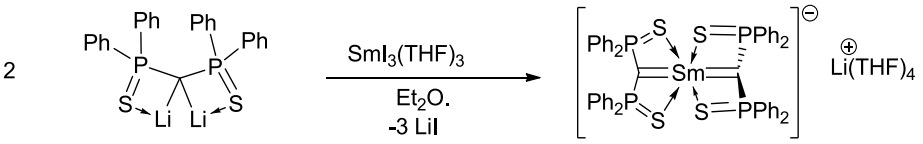
III.2.2 *Métathèse de sels*

L'avantage de la synthèse par métathèse de sels est de partir de précurseurs métalliques relativement stables et commerciaux ; la difficulté de la synthèse se reporte sur la préparation du dianion géminé (équation 27).[150] Le contrôle de la stœchiométrie peut être conditionné à la solubilité des réactifs, et l'avancement de la réaction à la séparation des sels générés.



(27)

C'est cependant à ce jour la seule méthode connue pour l'obtention de complexes biscarbéniques anioniques avec les éléments du groupe des lanthanides (équation 28).

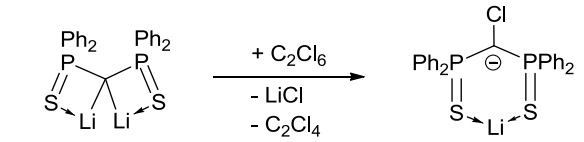


(28)

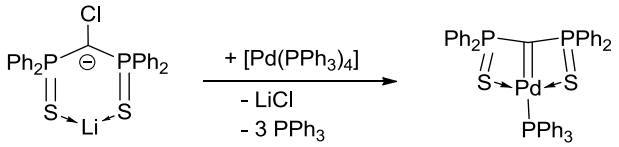
III.2.3 *A partir d'un carbénoïde*

Le dianion bis-(diphénylphosphinoyl)méthanediure réagit avec un équivalent d'hexachloroéthane pour former un carbénoïde représenté en équation 29. Cette espèce, stable à température ambiante, peut ensuite être mise en présence d'un

précurseur de palladium (0), pour donner après élimination de chlorure de lithium un complexe carbénique de palladium (II) (équation 30).[151]



(29)



(30)

Cette méthode est assez peu développée, et concerne les métaux riches en électrons ; elle ne sera pas utilisée au cours de cette thèse.

III.3 Propriétés des complexes résultants

De la même manière qu'une grande dépendance à la nature du métal se fait sentir pour les complexes carbéniques de type Schrock aussi bien que Fischer, les complexes porteurs de dianions géminés stabilisés par des phosphores hypervalents ont des réactivités très variables. Ainsi, les complexes du groupe 4 se comporte comme des carbènes de type Schrock (**Schéma 20**).

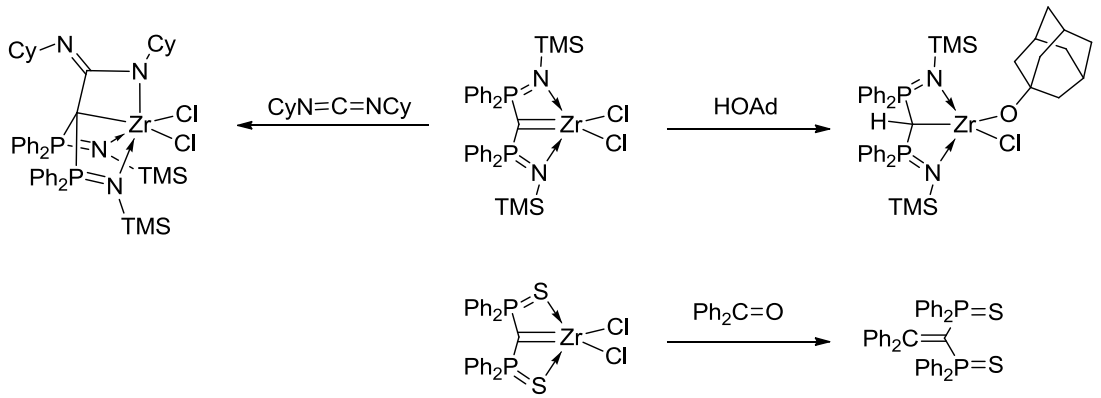


Schéma 20 : Réactivité de complexes de zirconium porteurs d'un dianon géminé stabilisé par des phosphores hypervalents de type iminophosphoranyle[152] ou thiophosphinoyle.[153]

Certains complexes du groupe 8 montrent également une réactivité nucléophile (**Schéma 21**), mais moins marquée, tandis que d'autres voient le métal effectuer une insertion dans la liaison C-H *ortho* d'un substituant phényle du phosphore.[154]

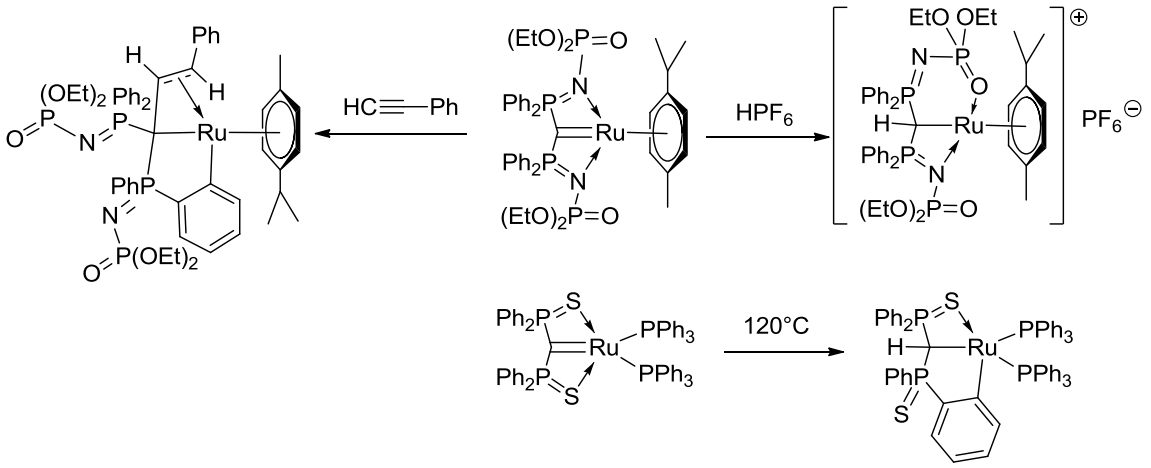


Schéma 21 : Réactivité de complexes de ruthénium porteurs d'un dianion géminé stabilisé par des phosphores hypervalents de type iminophosphoranyle[155,156] ou thiophosphinoyle.[154]

Cette réaction d'insertion du métal dans une liaison C-H aromatique a également été observée avec un complexe de platine, pour lequel le carbone PCP s'est montré moins réactif vis-à-vis du dioxyde de carbone que les groupements iminophosphoranes (**Schéma 22**).

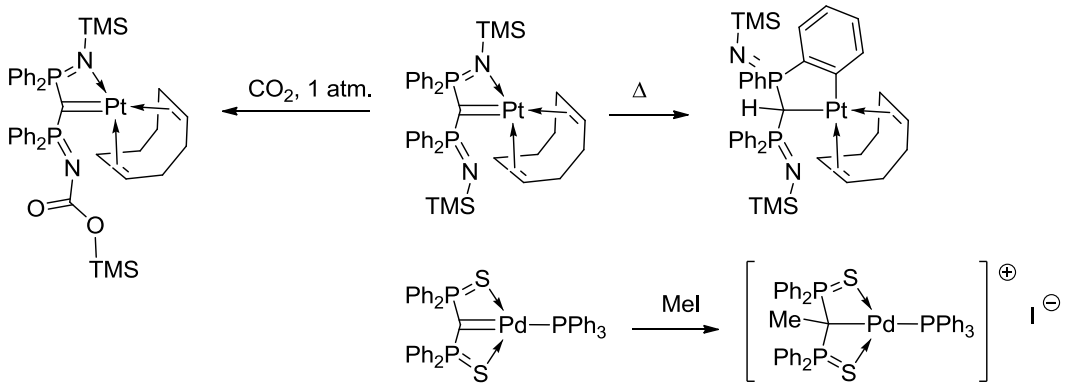


Schéma 22 : Réactivité de complexes de platine porteur d'un dianion géminé stabilisé par des phosphores hypervalents de type iminophosphoranyle[157] et de palladium[158] porteur de l'analogue soufré.

La réactivité des complexes formés dépend ainsi aussi bien de la nature du métal que de celle des substituants du phosphore hypervalent. Le comportement du carbone est de manière générale nucléophile, comme on peut s'y attendre, mais il peut être totalement inhibé par un transfert efficace vers un centre métallique, ce qui valide l'approche consistant à utiliser ces dianions géminés comme précurseurs carbéniques.

IV Nature du projet

En partie I de cette introduction, il a été montré que l'établissement d'une interaction carbone-métal multiple nécessite une architecture particulière autour du carbone. Cette architecture doit être adaptée au métal en question, et est déterminante pour la réactivité ultérieure du complexe obtenu. Dans le cas particulier des métaux d^0,

la forte polarisation de toutes les interactions métal-carbone est favorable aux carbènes de type Schrock, ou alkylidènes, pour lesquels de fortes densités électroniques de symétrie σ et π sont portées par le carbone. Cette accumulation de charge sur un atome peu électronégatif est un facteur déstabilisant pour le fragment organique, et une interaction suffisamment efficace avec le métal est nécessaire pour l'obtention d'espèces isolables.

Considérant les métaux du premier groupe du bloc de transition, cette efficacité de l'interaction carbone-métal est particulièrement mise à mal ; leur chimie est en effet souvent assimilée à celle des lanthanides, pour lesquels à la fois les énergies et les recouvrements orbitalaires des orbitales de valence avec celles des éléments du groupe principal sont défavorables à l'établissement d'une interaction même partiellement covalente avec ces derniers. Une description de ces orbitales de valence différencie cependant le scandium dans ce groupe : les orbitales de valence du scandium sont caractérisées par des énergies plus basses que pour les autres éléments du groupe des terres rares, mais elles sont également plus contractées.

Ces difficultés amènent ainsi à adapter l'architecture du précurseur carbénique candidat. La stabilisation par donation vers le métal étant *a priori* particulièrement faible, il faut apporter une stabilisation supplémentaire par les substituants du carbone, tout en gardant une forte densité électronique sur ce dernier afin de préserver le caractère alkylidène et la possibilité d'avoir une interaction à caractère multiple, même faible. Les dianions géminés stabilisés par des phosphores hypervalents sont des précurseurs de choix, comme il a déjà été montré avec des métaux très pauvres en électrons comme le titane dans son état d'oxydation (+IV).

Notre objectif est ici d'étendre cette étude aux éléments du groupe 3, par la synthèse de complexe porteurs du ligand bis-(diphénylthiophosphinoyl)méthanediure, et l'étude de leur réactivité et de leur structure électronique. La question de la nature de l'interaction carbone-métal sera systématiquement posée, ainsi que celle des facteurs pouvant l'influencer. Considérant les propriétés particulières du scandium qui le placent à la limite du groupe des terres rares et de celui des métaux de transition, il a été pris comme point de départ de cette étude.

Le Chapitre I présente ainsi les synthèses de complexes de scandium porteurs du ligand bis-(diphénylthiophosphinoyl)méthanediure, ainsi qu'une description de leurs structures électroniques et des interactions carbone-métal.

Le Chapitre II décrit différents types de réactivités pour certains de ces complexes, afin de mettre en lumière le caractère nucléophile prononcé du carbone en même temps que les nouvelles perspectives que la liaison carbone-scandium multiple ouvre en chimie organométallique.

Enfin, le Chapitre III étend l'étude aux autres éléments du groupe 3, et décrit les différences trouvées du point de vue de la réactivité et de la structure électronique.

Seront également proposées des variations sur les substituants du phosphore, ce qui est un autre moyen de moduler l'interaction carbone-métal.

V Bibliographie

(1) Nef, J. U. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1897**, *298*, 202–374.

(2) Gomberg, M. Journal of the American Chemical Society **1898**, 20, 773–780.

(3) Wallings, C. In *Organic Free radicals*; Vol. 69, pp. 3–11.

(4) Herzberg, G.; Shoosmith, J. *Nature* **1959**, *183*, 1801–1802.

(5) Wassermann, E.; Kuck, V. J.; Hutton, R. S.; Yager, W. A. *Journal of the American Chemical Society* **1970**, *92*, 7491–3.

(6) Skell, P. S.; Woodworth, R. C. *Journal of the American Chemical Society* **1956**, *78*, 4496–4497.

(7) Simons, J. P. *Nature* **1965**, *205*, 1308–9.

(8) Voge, H. H. The Journal of Chemical Physics **1936**, 4, 581.

(9) Walsh, A. D. Discussions of the Faraday Society **1947**, 2, 18.

(10) Laidler, K. J.; Casey, E. J. *The Journal of Chemical Physics* **1949**, *17*, 213.

(11) Foster, J. M.; Boys, S. F. *Reviews of Modern Physics* **1960**, *32*, 305–307.

(12) Schaefer, H. F. *Science (New York, N.Y.)* **1986**, *231*, 1100–7.

(13) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbaï, P.; Bertrand, G. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 39–91.

(14) Nemirowski, A.; Schreiner, P. R. *The Journal of organic chemistry* **2007**, *72*, 9533–40.

(15) Melaimi, M.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Angewandte Chemie Internatioanl Edition* **2010**, *49*, 8810–49.

(16) Harrison, J. F.; Liedtke, R. C.; Liebman, J. F. *Journal of the American Chemical Society* **1979**, *101*, 7162–7168.

(17) Arduengo, III, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 363–365.

(18) Irving, H.; Williams, R. J. P. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1953**, 3192.

(19) Dotz, H. Angewandte Chemie International Edition **1984**, 23, 587–608.

(20) Fischer, E. 0.; Maasböl, A. *Angewandte Chemie International Edition* **1964**, *3*, 580–1.

(21) Schrock, R. R. *Accounts of Chemical Research* **1979**, *12*, 98–104.

(22) Schrock, R. R. Journal of the American Chemical Society **1974**, 96, 6796–6797.

(23) Taylor, T. E.; Hall, M. B. *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 1576–1584.

(24) Cartert, Emily A; Goddard, W. A. *Journal of Physical Chemistry A* **1986**, *90*, 998–1001.

(25) Halle, L. F.; Armentrout, P. B.; Beauchamp, J. L. *Organometallics* **1983**, *2*, 1829–1833.

(26) Vyboishchikov, S. F.; Frenking, G. *Chemistry - A European Journal* **1998**, *4*, 1428–1438.

(27) Chatt, J.; Duncanson, L. A. *Journal of the Chemical Society* **1953**, *18*, C71–79.

(28) Brothers, P. J.; Roper, W. R. *Chemical Reviews* **1988**, *88*, 1293–1326.

(29) Cundari, T. R.; Gordon, M. S. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 5231–5243.

(30) Cundarit, T. R.; Gordon, M. S. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 539–548.

(31) Goddard, R. J.; Hoffmann, R.; Jemmis, E. D. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 7667–76.

(32) Schrock, R. R. *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 145–79.

(33) Fellmann, J. D.; Schrock, R. R. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 6608–6609.

(34) Mindiola, D. J. *Accounts of Chemical Research* **2006**, *39*, 813–21.

(35) Hirsekorn, K. F.; Veige, A. S.; Marshak, M. P.; Koldobskaya, Y.; Wolczanski, P. T.; Cundari, T. R.; Lobkovsky, E. B. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 4809–30.

(36) Schwartz, J.; Gell, K. I. *Journal of Organometallic Chemistry* **1980**, *184*, C1–C4.

(37) Johnson, L. K.; Frey, M.; Ulibarri, T. A.; Virgil, S. C.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 8167–8177.

(38) Horikawa, Y.; Watanabe, M.; Fujiwara, T.; Takeda, T. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 1127–1128.

(39) Cantat, T.; Mézailles, N.; Maigrot, N.; Ricard, L.; Le Floch, P. *Chemical Communications* **2004**, *2*, 1274–5.

(40) Gómez-Gallego, M.; Mancheño, M. J.; Sierra, M. a *Accounts of Chemical Research* **2005**, *38*, 44–53.

(41) del Amo, J. C.; Mancheño, M. J.; Gómez-Gallego, M.; Sierra, M. A. *Organometallics* **2004**, *23*, 5021–5029.

(42) Barluenga, J.; Lopez, L. A.; Löber, O.; Tomàs, M.; García-Granda, S.; Alvarez-Rùa, C.; Borge, J. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 3392–3394.

(43) Wengrovius, J. H.; Schrock, R. R. *Organometallics* **1982**, *1*, 148–155.

(44) Edwards, B. H.; Rausch, M. D. *Journal of Organometallic Chemistry* **1981**, *210*, 91–96.

(45) Basuli, F.; Tomaszewski, J.; Huffman, J. C.; Mindiola, D. J. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 10170–1.

(46) van der Heijden, H.; Hessen, B. *Inorganica Chimica Acta* **2003**, *345*, 27–36.

(47) Adams, C. S.; Legzdins, P.; Tran, E. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 612–24.

(48) Basuli, F.; Bailey, B. C.; Huffman, J. C.; Mindiola, D. J. *Organometallics* **2005**, *24*, 3321–3334.

(49) Schrock, R. R. Journal of the American Chemical Society **1976**, 98, 5399–5400.

(50) Nugent, W. A.; Mayer, J. M. Metal-Ligand Multiple Bonds: The Chemistry of Transition Metal Complexes Containing Oxo, Nitrido, Imido, Alkylidene, or Alkylidyne Ligands; Wiley, 1988; p. 334.

(51) Tsurugi, H.; Ohno, T.; Kanayama, T.; Arteaga-Müller, R. a.; Mashima, K. *Organometallics* **2009**, *28*, 1950–1960.

(52) Basuli, F.; Bailey, B. C.; Tomaszewski, J.; Huffman, J. C.; Mindiola, D. J. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 6052–3.

(53) Abbenhuis, H. C. L.; Grove, D. M.; van Koten, G.; van der Sluis, P.; Spek, A. L. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **2010**, *109*, 446–448.

(54) Stille, J. R.; Grubbs, R. H. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 1664–1665.

(55) Hérisson, J.-L.; Chauvin, Y.; Phung, N. H.; Lefebvre, G. *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris C* **1969**, *269*, 661.

(56) Weiss, K. In *Transition Metal Carbene Complexes*; Dötz, K. H., Ed.; Bâle, 1983; pp. 237–250.

(57) Hérisson, J.-L.; Chauvin, Y. *Die Makromolekulare Chemie* **1971**, *141*, 161–176.

(58) Vasiliu, M.; Li, S.; Arduengo, A. J.; Dixon, D. a. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 12106–12120.

(59) Schrock, R. R.; Turner, H. W. *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*, 2331–2333.

(60) Fu, G. C.; Grubbs, R. H. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 3800–3801.

(61) Howard, T. R.; Lee, J. B.; Grubbs, R. H. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 6876–6878.

(62) Ho, S. C. H.; Straus, D. A.; Grubbs, R. H. *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 1533–1534.

(63) Schrock, R. R.; Luo, S.; Lee, J. C.; Zanetti, N. C.; Davis, W. M. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 3883–3895.

(64) Cotton, S. A. *Lanthanide and Actinide Chemistry*; John Wiley.; Chichester, 2006; p. 263.

(65) Jensen, W. B. *Journal of Chemical Education* **1982**, *59*, 634–636.

(66) Christyakov, V. M. *Zhurnal Obshchei Khimii, Engl. Ed.* **1968**, *38*, 213.

(67) Balls, M. C.; Norbury, A. H. *Physical Data for Inorganic Chemists*; Longman Group United Kingdom: London, 1974; p. 175.

(68) Frenking, G.; Fröhlich, N. *Chemical reviews* **2000**, *100*, 717–74.

(69) Desclaux, J. P. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1973**, *12*, 311–406.

(70) Waber, J. T.; Cromer, D. T. *The Journal of Chemical Physics* **1965**, *42*, 4116.

(71) Pauling, L. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **1975**, 72, 4200–4202.

(72) Bayse, C. A.; Hall, M. B. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 1348–1358.

(73) Landis, C. R.; Cleveland, T.; Firman, T. K. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 1859–1860.

(74) Landis, C. R.; Firman, T. K.; Root, D. M.; Cleveland, T. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 1842–1854.

(75) Diefenbach, A.; Bickelhaupt, F. M.; Frenking, G. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 6449–6458.

(76) Friedman Jr., H. G.; Choppin, G. R.; Feuerbacher, D. G. *Journal of Chemical Education* **1964**, *41*, 354–358.

(77) Pyykko, P.; Desclaux, J.-P. *Accounts of Chemical Research* **1979**, *12*, 276–281.

(78) Lloyd, D. R. *Journal of Chemical Education* **1986**, *63*, 502.

(79) Ghosh, D. C.; Biswas, R.; Chakraborty, T.; Islam, N.; Rajak, S. K. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2008**, *865*, 60–67.

(80) Liberman, D.; Waber, J. T.; Cromer, D. T. *Physical Review* **1965**, *137*, A27–A34.

(81) Lang, P. F.; Smith, B. C. *Journal of Chemical Education* **2003**, *80*, 938.

(82) Lang, P. F.; Smith, B. C. *Journal of Chemical Education* **2010**, *87*, 875–881.

(83) Fang, M.; Lee, D. S.; Ziller, J. W.; Doedens, R. J.; Bates, J. E.; Furche, F.; Evans, W. J. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 3784–7.

(84) Macdonald, M. R.; Ziller, J. W.; Evans, W. J. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 15914–15917.

(85) Nief, F. *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 6576–88.

(86) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Maron, L.; Protchenko, A. V. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 1488–91.

(87) Jaroschik, F.; Momin, A.; Nief, F.; Le Goff, X.-F.; Deacon, G. B.; Junk, P. C. *A Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 1117–21.

(88) Jaroschik, F.; Goff, L.; Ricard, L.; Polytechnique, E.; Saclay, R. D. *Organometallics* **2007**, *26*, 1123–1125.

(89) Macdonald, M. R.; Bates, J. E.; Fieser, M. E.; Ziller, J. W.; Furche, F.; Evans, W. J. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 8410–8423.

(90) Arnold, P. L.; Cloke, F. G. N.; Nixon, J. F. *Chemical Communications* **1998**, 797–798.

(91) Cloke, F. G. N. *Chemical Society Reviews* **1993**, *22*, 17–24.

(92) Sastri, V.; Bünzli, J.-C. G.; Rao, V. R.; Rayudu, G. V. S.; Reumareddi, J. R. *Modern Aspects of Rare Earths and their Complexes*; Elsevier, Ed.; 2003; p. 378.

(93) Schinzel, S.; Bindl, M.; Visseaux, M.; Chermette, H. *The Journal of Physical Chemistry. A* **2006**, *110*, 11324–31.

(94) Giesbrecht, G. R.; Gordon, J. C. *Dalton Transactions* **2004**, 2387–93.

(95) Dolg, M.; Stoll, H.; Savin, a.; Preuss, H. *Theoretica Chimica Acta* **1989**, *75*, 173–194.

(96) Dolg, M.; Fulde, P.; Küchle, W.; Neumann, C.-S.; Stoll, H. *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *94*, 3011.

(97) Cao, X.; Dolg, M. *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *115*, 7348.

(98) Cotton, S. In *Lanthanide and Actinide Chemistry*; 2003; pp. 107–115.

(99) Edelmann, F. T. *Coordination Chemistry Reviews* **2012**, *256*, 1151–1228.

(100) Schumann, H. Angewandte Chemie International Edition **1984**, 23, 474–493.

(101) Schumann, H.; Meese-Marktscheffel, J. A.; Esser, L. *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 865–986.

(102) Edelmann, F. T.; Freckmann, D. M. M.; Schumann, H. *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 1851–1896.

(103) Cotton, S. A. In Encyclopedia of Inorganic Chemistry.; 2006.

(104) Köhn, R. D.; Kociok-Köhn, G.; Schumann, H. In *Encyclopedia of Inorganic Chemistry.*; King, R. B., Ed.; Wiley, 1994; pp. 3618–3665.

(105) Wilkinson, G.; Birmingham, J. M. *Journal of the American Chemical Society* **1954**, *76*, 6210.

(106) Nugent, W. A.; Mayer, J. M. Metal-Ligand Multiple Bonds: The Chemistry of Transition Metal Complexes Containing Oxo, Nitrido, Imido, Alkylidene, or Alkylidyne Ligands; Wiley, 1988; p. 334.

(107) Giesbrecht, G. R.; Gordon, J. C. *Dalton Transactions* **2004**, 2387–93.

(108) Scott, J.; Basuli, F.; Fout, A. R.; Huffman, J. C.; Mindiola, D. J. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 8502–5.

(109) Lu, E.; Li, Y.; Chen, Y. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 4469–71.

(110) Jian, Z.; Rong, W.; Mou, Z.; Pan, Y.; Xie, H.; Cui, D. *Chemical Communications* **2012**, *48*, 7516–8.

(111) Wicker, B. F.; Scott, J.; Andino, J. G.; Gao, X.; Park, H.; Pink, M.; Mindiola, D. J. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 3691–3.

(112) Schumann, H.; Müller, J. *Journal of Organometallic Chemistry* **1979**, *169*, C1–C4.

(113) Scott, J.; Fan, H.; Wicker, B. F.; Fout, A. R.; Baik, M.-H.; Mindiola, D. J. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 14438–9.

(114) Dietrich, H. M.; To, K. W.; Anwander, R. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 9298–9299.

(115) Deacon, G. B.; Forsyth, C. M.; Newnham, R. H.; Tuong, T. D. *Australian Journal of Chemistry* **1987**, *40*, 895 – 906.

(116) Petrov, E. S.; Roitershtein, D. M.; Rybakova, L. F. *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, *647*, 21–27.

(117) Wiecko, M.; Deacon, G. B.; Junk, P. C. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 5076–8.

(118) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Smith, R. G.; Bartlett, R. A.; Power, P. P. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1988**, 1007.

(119) Orpent, A. G.; Schaverien, C. J. *Inorganic Chemistry* **1991**, *30*, 4968–4978.

(120) Deacon, G. B.; Forsyth, C. M.; Nickel, S. *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, *647*, 50–60.

(121) Putzer, M. A.; Rogers, J. S.; Bazan, G. C. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 8112–8113.

(122) Bürgstein, M. R.; Berberich, H.; Roesky, P. W. *Chemistry: A European Journal* **2001**, *7*, 3078–85.

(123) Luo, Y.; Baldamus, J.; Hou, Z. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 13910–1.

(124) Den Haan, K. H.; Wielstra, Y.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1987**, *6*, 2053–2060.

(125) Marks, T. J.; Gagné, M. R. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 4108–4109.

(126) Arredondo, V. M.; Mcdonald, F. E.; Marks, T. J. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *7863*, 4871–4872.

(127) West, R.; Rochow, E. G. *journal of Organic Chemistry* **1953**, *18*, 1739–1742.

(128) Maercker, A.; Theis, M. In *Topics in Current Chemistry*; **1987**; Vol. 138, pp. 1–61.

(129) Marek, I.; Normant, J.-F. *Chemical reviews* **1996**, *96*, 3241–3268.

(130) Vlaar, C. P.; Klumpp, G. W. *Tetrahedron Letters* **1991**, *32*, 2951–2952.

(131) Harder, S. *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, *255*, 1252–1267.

(132) Schmidbaur, H. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 2984–5; author reply 2986–7.

(133) Gasser, O.; Schmidbaur, H. *Journal of the American Chemical Society* **1975**, *97*, 6281–6282.

(134) Wohlleben, B. A.; Schmidbaur, H. *Angewandte Chemie International Edition* **1977**, *16*, 417–418.

(135) Soleilhavoup, M.; Baceiredo, A.; Treutler, O.; Ahlrichs, R.; Nieger, J. M.; Bertrand, G. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 10959–10961.

(136) Igau, A.; Grutzmacher, H.; Baceiredo, A.; Bertrand, G. *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 6463–6466.

(137) Martin, D.; Melaimi, M.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Organometallics* **2011**, *30*, 5304–5313.

(138) Reitsamer, C.; Schuh, W.; Kopacka, H.; Wurst, K.; Ellmerer, E. P.; Peringer, P. *Organometallics* **2011**, *30*, 4220–4223.

(139) Kaska, W. C.; Mitchell, D. K.; Reichelderfer, R. F. *Journal of Organometallic Chemistry* **1973**, *47*, 391–402.

(140) Petz, W.; Weller, F.; Uddin, J.; Frenking, G. *Organometallics* **1999**, *18*, 619–626.

(141) Schmidbaur, B. H.; Gasser, O. *Angewandte Chemie International Edition* **1976**, *15*, 502–503.

(142) Cantat, T.; Ricard, L.; Le Floch, P.; Mézailles, N. *Organometallics* **2006**, *25*, 4965–4976.

(143) Kasani, A.; Babu, R. P. K.; Mcdonald, R.; Cavell, R. G. *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, *38*, 1483–1484.

(144) Ong, C. M.; Stephan, D. W. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 2939–2940.

(145) Heuclin, H.; Fustier, M.; Auffrant, A.; Mézailles, N. *Letters in Organic Chemistry* **2010**, *7*, 596–611.

(146) Liddle, S. T.; Mills, D. P.; Wooles, A. J. In *Organometallic Chemistry*; The Royal Society of Chemistry, 2010; pp. 29–55.

(147) Aparna, K.; Ferguson, M.; Cavell, R. G. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 726–727.

(148) Aparna, K.; Babu, R. P. K.; Mcdonald, R.; Cavell, R. G. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 4400–4402.

(149) Muldoon, M. J. *Dalton Transactions* **2010**, 337–48.

(150) Cavell, R. G.; Kamalesh Babu, R. P.; Kasani, A.; McDonald, R. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 5805–5806.

(151) Cantat, T.; Jacques, X.; Ricard, L.; Le Goff, X. F.; Mézailles, N.; Le Floch, P. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 5947–50.

(152) Cavell, R. G.; Babu, R. P. K.; Aparna, K. *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, *617-618*, 158–169.

(153) Cantat, T.; Ricard, L.; Mézailles, N.; Le Floch, P. *Organometallics* **2006**, *25*, 6030–6038.

(154) Cantat, T.; Demange, M.; Mézailles, N.; Ricard, L.; Jean, Y.; Le Floch, P. *Organometallics* **2005**, *24*, 4838–4841.

(155) Cadierno, V.; Díez, J.; García-Álvarez, J.; Gimeno, J. *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, *690*, 2087–2096.

(156) Cadierno, V.; Díez, J.; García-Álvarez, J.; Gimeno, J. *Organometallics* **2005**, *24*, 2801–2810.

(157) Jones, N. D.; Lin, G.; Gossage, R. A.; McDonald, R.; Cavell, R. G. *Organometallics* **2003**, *22*, 2832–2841.

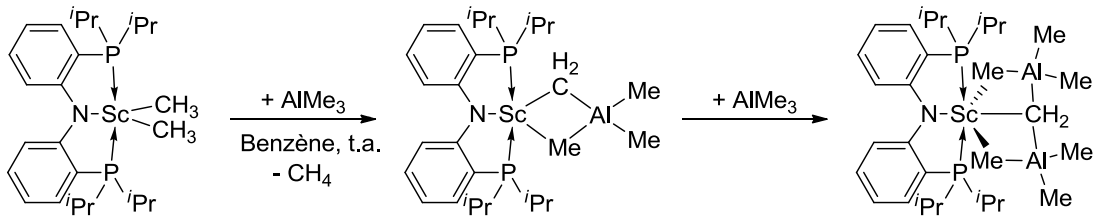
(158) Cantat, T.; Mézailles, N.; Ricard, L.; Jean, Y.; Le Floch, P. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 6382–5.

Chapitre II.

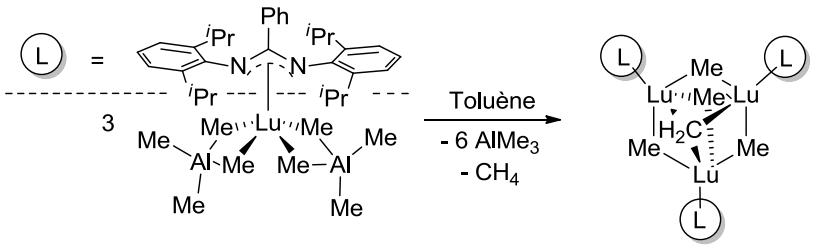
Carbènes de Scandium

I Introduction

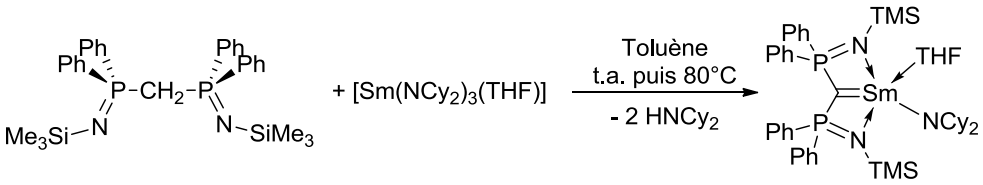
L'écart important entre les électronégativités du carbone et des terres rares, la faible extension spatiale des orbitales de valence de ces dernières font de la construction d'interactions multiple entre le carbone et les terres rares une gageure.[1] Les efforts pour l'obtention d'un complexe carbénique de terre rare ont globalement suivi deux stratégies, consistant à stabiliser un carbone divalent soit par deux centres très électropositifs,[2,3] donnant des complexes similaires à celui synthétisé par Tebbe[4] (équation 1 et 2), soit par deux substituants très accepteurs de densité électronique, en l'occurrence des phosphores hypervalents (équation 3).[5,6]



(1)

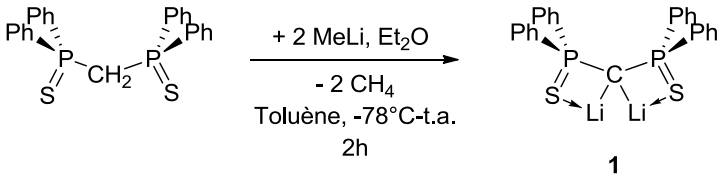


(2)



(3)

La première stratégie, suivie par Minidola en 2008 (équation 1)[2] et Hou en 2011 (équation 2)[3] en particulier, donne des complexes porteurs du groupement méthylidène, mais pour lesquels il n'y a pas de caractère multiple pour l'interaction carbone-métal, le deuxième doublet du carbone étant engagé dans une interaction à trois centres avec deux atomes d'aluminium. La seconde a été inaugurée par Cavell (équation 3),[7] en utilisant un bis(iminophosphoranyl)méthane déprotoné deux fois dans la sphère de coordination d'un complexe de samarium, et développé ensuite par notre groupe avec l'introduction des bis(thiophosphinoyl)méthanediure de dilithium comme précurseur facilement synthétisable.[8]



(4)

Le dianion bis(thiophosphinoyl)méthanediure **1** (noté par la suite $DPPMS_2Li_2$) a ainsi déjà permis la synthèse de complexes de lanthanides et de métaux de transition,

qui ont montré des interactions orbitalaires de symétrie π avec les orbitales d du métal d'occupation et d'énergie adaptées. L'intensité de ces interactions π varie en fonction du centre métallique Ces complexes de zirconium,[9] samarium,[10] et thulium[11] (**Table 4**) serviront ici de point de comparaison, les premiers **A**, **B**, **C** représentant les métaux de la gauche du bloc de transition, et les derniers **D** et **E** les lanthanides.

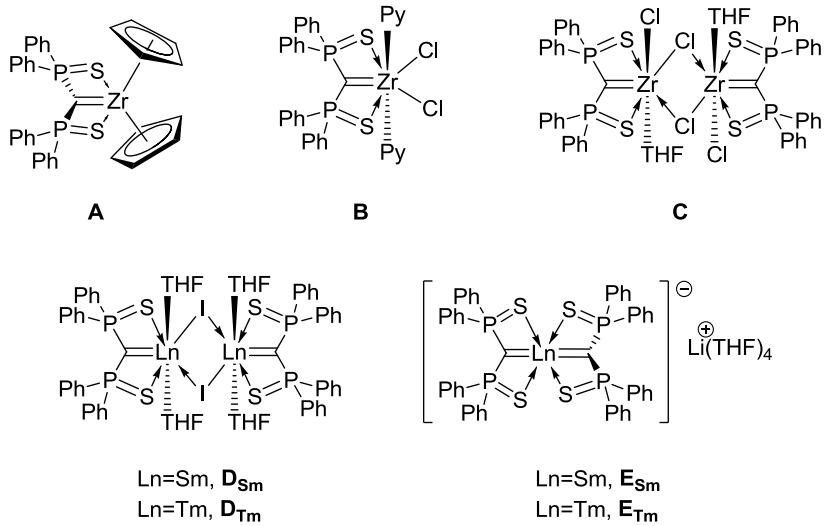


Table 4 : Complexes carbéniques utilisant le ligand $DPPMS_2$ qui seront utilisés comme références dans cette étude.

Dans cette partie est présentée l'extension de cette série de complexes au scandium, la plus petite des terres rares, et l'étude de la structure électronique des espèces synthétisées par modélisation au niveau DFT.

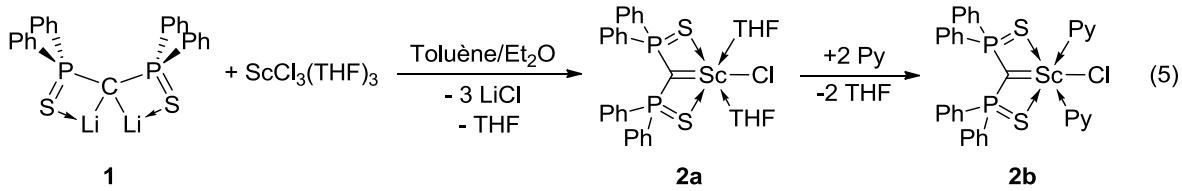
II Etude d'interactions carbone-scandium à caractère multiple

II.1 Synthèses

II.1.1 *Complexe monocarbénique*

La stratégie utilisée précédemment pour le samarium et le thulium a été étendue au scandium. Un équivalent du dianion $DPPMS_2Li_2$ **1** en solution dans un mélange éther/toluène, est ajouté lentement à une suspension dans le toluène de trichlorure de scandium solvaté par trois molécules de tétrahydrofurane, à température ambiante et sous atmosphère d'argon ou d'azote. La solution, initialement d'un jaune vif caractéristique du dianion, s'éclaircit peu à peu jusqu'à atteindre une couleur jaune très pâle. La RMN du phosphore montre deux produits, à 9 ppm et 14 ppm ; cependant, si la solution est maintenue sous agitation durant trois heures environ, le système atteint un équilibre pour donner très majoritairement le complexe **2a**, caractérisé par un signal RMN à 9 ppm en phosphore. Après élimination des sels de chlorure de lithium formés, deux équivalents de pyridine sont ajoutés, et le complexe

2b cristallise en quelques heures. Les cristaux sont récoltés avec un rendement de 68%.



(5)

Si la formation du complexe **2a** est marquée par l'apparition d'un signal à 9 ppm en RMN du phosphore, l'addition de pyridine déplace ce signal à 11 ppm. Dans les deux cas, le signal est déplacé vers les champs forts par rapport à celui du dianion, situé à 23 ppm. Cette tendance est inversée par rapport au complexe de samarium $[(DPPMS_2)Sm(\mu^2\text{-}I)(THF)_2]_2$ $\mathbf{E_{Sm}}$ (52 ppm)[10] mais assez proche de ce qui est observé pour le complexe de zirconium $(DPPMS_2)ZrCl_2(THF)_2$ (16 ppm)[9]. Ce complexe **2b** a été caractérisé par RMN ^{31}P, ^{13}C et ^{1}H, par analyse élémentaire et diffraction des rayons X. Contrairement au dianion **1**, il est stable dans le tétrahydrofurane mais peu soluble dans le toluène et le benzène. Aucun signal n'a pu être attribué au carbone central en RMN du carbone, contrairement à ce qui est observé pour les complexes de zirconium (32,8 ppm et 100 ppm pour $[(DPPMS)_2ZrCp_2]$ **A** et $[(DPPMS_2)ZrCl_2THF]_2$ **C** respectivement), mais de la même manière que ce qui a été constaté pour les complexes de samarium $[(DPPMS_2)SmI(THF)_2]_2$ $\mathbf{D_{Sm}}$ et $[(DPPMS_2)_2Sm]^-;[Li(THF)_4]^+$ $\mathbf{E_{Sm}}$.

La structure du complexe **2b** obtenue par diffraction des rayons X est présentée en **Figure 6**.

Le scandium est dans un environnement quasi-octaédrique, qui lui apporte formellement 14 électrons : 4 sont apportés par les deux doublets du carbone, 4 par la coordination des deux atomes de soufre, en plus des 6 apportés par les pyridines et le chlorure. La petite taille du scandium comparée aux analogues samarium et thulium en même temps que le caractère très donneur de la pyridine est sans doute responsable de la non dimérisation de cette espèce malgré sa déficience en électron.

La distance carbone-scandium de 2,207(3) Å est assez proche d'une liaison scandium-alkyle,[12–23] (2,22 Å en moyenne d'après la base de donnée cristallographiques de Cambridge), mais cependant bien plus courte que celle observée dans le complexe de Mindiola (équation 1, 2,316(17) Å)[21] ou celui de Hou (équation 2 avec le scandium à la place du lutécium, 2,367 Å en moyenne).[3]

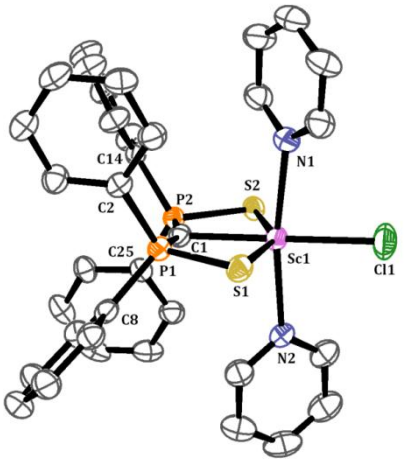


Figure 6 : Vue ORTEP du complexe **2b**. Les atomes d'hydrogène et la molécule de toluène incluse dans la maille ont été supprimés. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : **C1-Sc1** 2,207(3), **Sc1-Cl1** 2,462(1), **Sc1-S1** 2,621(1), **Sc1-S2** 2,618(1), **Sc1-N1** 2,335(3), **Sc1-N2** 2,335(3), **C1-P1** 1,660(3), **C1-P2** 1,657(3), **P1-S1** 2,046(1), **P2-S2** 2,052(1), **C1-Sc1-Cl1** 179,0(1), **S1-Sc1-S2** 150,56(4), **N1-Sc1-N2** 170,7(1), **P1-C1-P2** 159,3(2), **P1-C1-Sc1** 99,9(2), **Sc1-C1-P2** 100,5(1). Somme des angles autours du carbone **C1**: 359°.

Le **Tableau 1** compare les données géométriques pour les espèces **2b**, **B**, $\mathbf{D_{Sm}}$ et $\mathbf{D_{Tm}}$. Les distances P-C1 en **2b** sont nettement plus courtes que dans le ligand neutre **1-H₂** mais comparables à ce qui a été observé dans les autres complexes de structure similaires. Par ailleurs, dans tous ces cas, la coordination à un centre métallique a pour conséquence un aplanissement du carbone, ou plutôt le positionnement du centre électropositif dans le plan (PCP), avec une somme des angles autour du carbone de 360°. En revanche, la valeur de l'angle P-C-P lui-même est assez variable, et elle est maximale dans le cas du complexe **2b** (159,3(2)°).

	C-M	C-P	P-C-P	Σ(C)
1-H₂[24]	--	1,83		
1[8]	2,195(5)	1,672(3)-1,678(3)	120,6(1)-131,6(2)	355
2b	2,207(3)	1,657 (3)/1,660(3)	159,3(2)	359
B	2,172(2)	1,676(2)/1,678(2)	145,7(1)	360
$\mathbf{D}_{Sm}$	2,371(6)-2,352(6)	1,675(2) -1,667(2)	145,4(4)/146,2(4)	360
$\mathbf{D}_{Tm}$	2,325(5)-2,323(4)	1,652(5)-1,668(4)	148,3(3)/150,8(3)	359

Tableau 1 : Comparaison de certains paramètres structuraux entre le ligand deux fois protoné **1-H₂**, le ligand dianionique **1**, et les complexes de scandium **2b**, de zirconium **B** et de lanthanides $\mathbf{D_{Ln}}$. Les longueurs de liaisons sont en Å, les angles en °

Dans le cas du dianion **1**, il a été établi que le raccourcissement des liaisons P-C évoqué plus haut est le fait d'une importante hyperconjugaison négative de la charge sur le carbone dans les liaisons σ*(P-C) et σ*(P-S) (**Schéma 23**).[8]

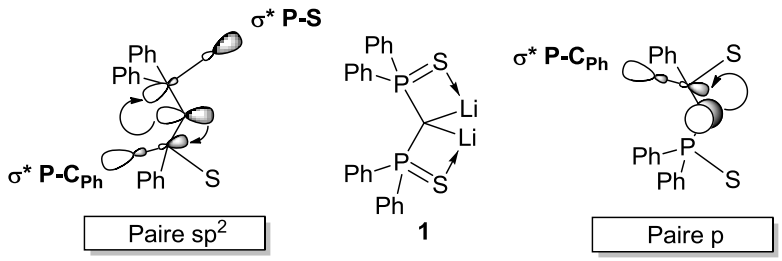


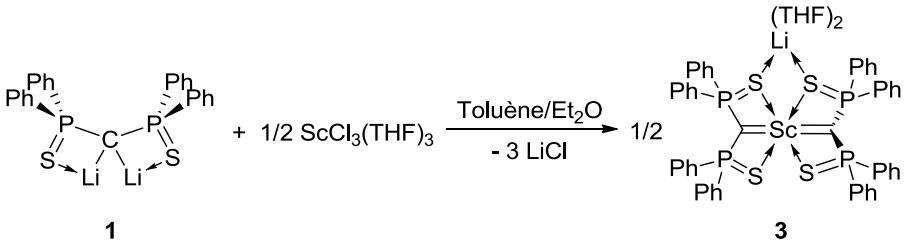
Schéma 23 : Représentation des différents modes de stabilisation des deux doublets non liants du dianion par hyperconjugaison négative dans les orbitales antiliantes adjacentes au carbone, dans la conformation de la structure cristallographique du dianion **1**.[8]

Dans le cas des complexes **B**, $\mathbf{D_{Sm}}$ et $\mathbf{D_{Tm}}$, cette courte distance a également été attribuée à ce phénomène, qui souligne une forte charge résiduelle au carbone. Il convient donc de considérer cet état de fait dans l'évaluation de la donation carbone-métal, et la simple planéité du carbone ne suffit pas à établir l'existence d'une donation importante vers le métal. Cet aspect sera exploré dans la deuxième partie de ce chapitre.

La déficience électronique du complexe **2b** suggère qu'il peut être possible de coordiner deux ligands dianioniques, pour former un complexe à 16 électrons si les deux doublets non liants participent efficacement à l'interaction carbone-métal. Une telle espèce permettrait d'étendre la série des complexes bis-carbéniques de lanthanides, mais pourrait avoir comme limitation la petite taille du scandium engendrant une gêne stérique et une répulsion en *trans* plus importantes. La synthèse d'un tel complexe a été entreprise et est présentée ci-dessous.

II.1.2 *Complexe bis-carbénique*

Lors de la synthèse du complexe **2a**, on a observé un signal à 14 ppm en RMN du phosphore comptant pour 30% environ du phosphore total tout de suite après addition, mais diminuant rapidement pour stagner à 10% du phosphore total en fin de réaction ; on retrouve ce même signal lorsqu'un demi-équivalent de trichlorure de scandium est ajouté à une solution de dianion**1**. Il s'agit du complexe anionique **3**, représenté en équation 6 et porteur de deux ligands bis-(diphénylthiophosphinoyl)méthanediure, qui est isolé sous forme d'une poudre jaune.



(6)

En RMN du proton dans le benzène deutéré, la présence de THF coordiné à un atome de lithium est confirmée par un léger blindage des protons correspondant (3,3 et 1,2 ppm contre 3,6 et 1,4 ppm pour le THF libre). On remarque également un

déblindage particulier des protons aromatiques, qui apparaissent entre 8,6 et 7,9 ppm pour les protons en *ortho* et à 6,89 ppm pour les protons en *meta* et *para*. Dans le cas du dianion, ces mêmes protons apparaissent respectivement à 7,92 ppm et 6,92 ppm. Le signal ^{13}C du carbone PCP manque ici encore.

Une solution concentrée à 0,13 M permet l'obtention en quelques jours de cristaux de l'espèce **3**. La structure obtenue par diffraction de rayons X est présentée en **Figure 7** ; elle confirme la présence de THF et permet de constater la coordination du lithium par deux atomes de soufre et sa solvatation par deux molécules de tétrahydrofurane, provenant du précurseur de scandium. Le fait qu'un seul signal phosphore soit observé en solution suggère une certaine labilité des interactions lithium-soufre en solution et à température ambiante.

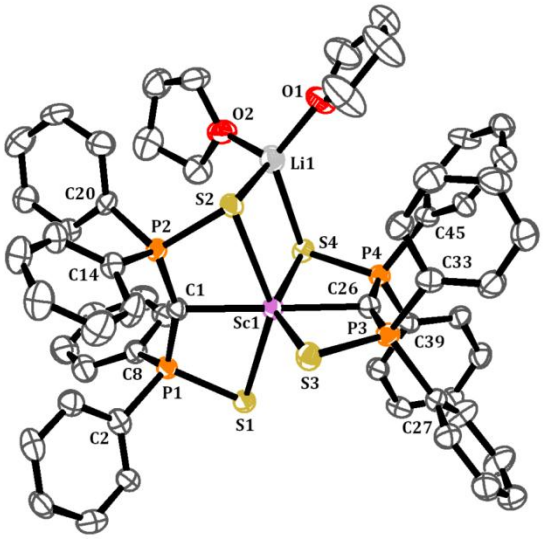


Figure 7 : Vue ORTEP du complexe **3**. Les atomes d'hydrogène et les trois autres complexes inclus dans la maille ont été supprimés. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °, étant donné la présence de quatre complexe par maille et la « symétrie » de ces derniers, les valeurs données sont respectivement la valeur la plus basse, la plus haute et la moyenne arithmétique sur les quatre ou huit valeurs associées) : **Sc1-C1** 2,212(8)-2,243(8)-2,226, **Sc1-S1** 2,606(3)-2,663(2)-2,636, **Sc1-S2** 2,691(3)-2,777(2)-2,732, **Sc1-Li1** 3,51(1)-3,62(1)-3,56, **C1-P1** 1,647(8)-1,655(8)-1,653,**C1-P2** 1,639(7)-1,655(8)-1,648, **P1-S1** 2,027(3)-2,038(3)-2,032, **P2-S2** 2,036(3)-2,049(3)-2,041, **C1-Sc1-C26** 174,5(3)-176,8(3)-176,1, **P1-C1-P2** 155,1(5)-161,4(5)-157,2, **P1-C1-Sc1** 98,5(4)-101,6(4)-100,3, **Sc1-C1-P2** 100,1(4)-161,4(5)-157,2. Somme des angles autours du carbone C1: 358,3-360,0-359,6°.

Le scandium est hexacoordiné par deux carbones dianioniques et quatre soufres, ce qui lui amène bien formellement 16 électrons. Bien que du point de vue cristallographique, le motif ne soit pas symétrique, la molécule possède une symétrie C_2 d'axe (Sc-Li). Ici encore, la liaison Sc-C est assez courte (2.23 Å en moyenne), et se compare bien avec celle observée en **2b** (2.207(3) Å). Les distances P-C1 restent également courtes et ne sont pas réellement affectées par la différenciation apportée par la coordination du lithium à l'un des deux soufres, de même que les distances P-S

indifférenciées. La présence du lithium laisse à première vue la structure du dianion inchangée.

La somme des angles autours des carbones PCP reste également très proche de 360° (entre 358 et 360°), ce qui laisse la possibilité d'une interaction multiple carbone-scandium ; l'angle C1-Sc-C26 est lui voisin de 180° (entre 174.5(3) et 176.8(3) avec une moyenne à 176°).

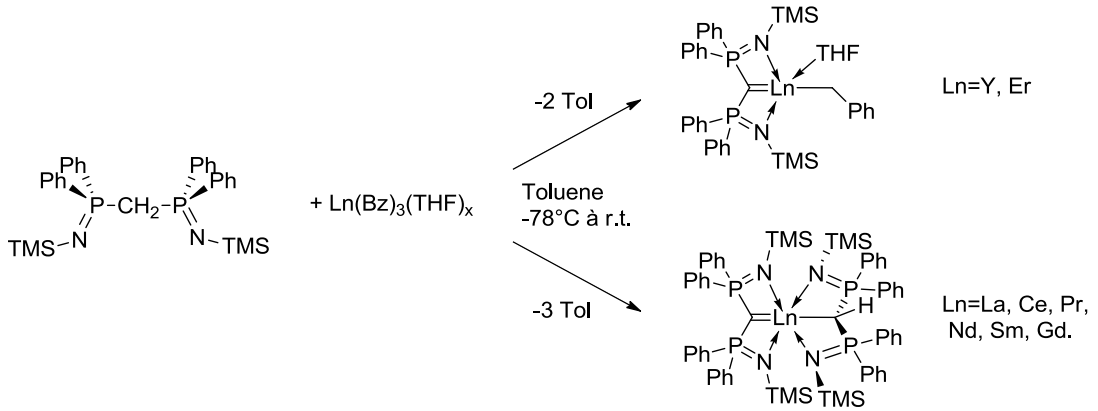
La symétrie élevée que l'on retrouve dans cette structure peut paraître assez surprenante. En effet, deux carbones a priori fortement chargés sont situés l'un en face de l'autre, dans une conformation assurant une interaction optimale avec le métal dans les symétries σ et π. Si les deux densités de symétrie π sont situées dans deux plans orthogonaux (entre 73° et 106° d'inclinaison relative pour les plans PCP de part et d'autre du scandium), les densités σ sont, elles, coaxiales. Dans le cas des lanthanides plus gros, à cette température (150 K), les deux ligands sont différenciés, l'un étant plan, l'autre trigonal, ce qui permet de localiser une partie de la densité électronique principalement sur un des ligands.[11] La transition vers une structure plus plane similaire au complexe **3** ne se fait qu'à 180 K.[10] Les interactions directionnelles présentes dans le complexe **3** seraient donc plus importantes que dans les complexes analogues de thulium et samarium, en conséquence d'un écart énergétique et de recouvrements différents entre les orbitales 3d du scandium et 5d des deux lanthanides d'une part, et les orbitales frontières des dianions d'autre part. Ces complexes bis-carbéniques de terres rares seront comparés plus avant dans le Chapitre IV.

Il faut également mentionner que la diminution de la taille du métal, qui est sans doute plus adaptée au faible encombrement stérique des groupements sulfure de phosphine, favorise la régularité de cette structure ; cette régularité n'est donc pas nécessairement le fait d'un meilleur recouvrement entre les orbitales frontières centrées sur le carbone et celles du fragment métallique centrées sur le métal. Ici encore, il peut être intéressant de modéliser ces espèces pour décrire les interactions carbone-scandium.

II.1.3 *Comparaison entre les interactions scandium-dianion et scandium-monoanion.*

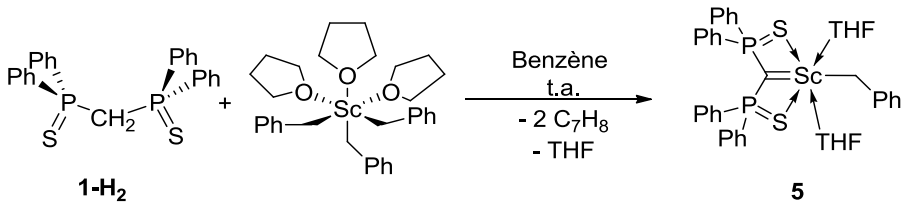
Un grand nombre de complexes de lanthanides porteurs du ligand DPPM(NTMS)$_2$ ont été synthétisés par déprotonation *in situ* du ligand neutre à l'aide d'un complexe tris alkyl lanthanide (équation 7 et 8).[25] La fiabilité de cette stratégie s'est montrée dépendante de la taille de l'ion lanthanide : pour les plus gros d'entre eux, la réaction va jusqu'à la protonation des trois ligands alkyls présents pour donner un complexe mixte dianion-monoanion (Chap. I, III.2.1.a). Deux ligands alkyls sont protonés pour les métaux de rayon ionique intermédiaire (Y, Er) pour donner un complexe mixte dianion-alkyle, et aucune double déprotonation n'a été observée avec

les éléments les plus petits, tels le thulium, le lutécium et le scandium. Cette différence de réactivité peut être reliée à l'encombrement stérique important du ligand utilisé, qui est défavorable à la coordination des métaux de faible rayon ionique.

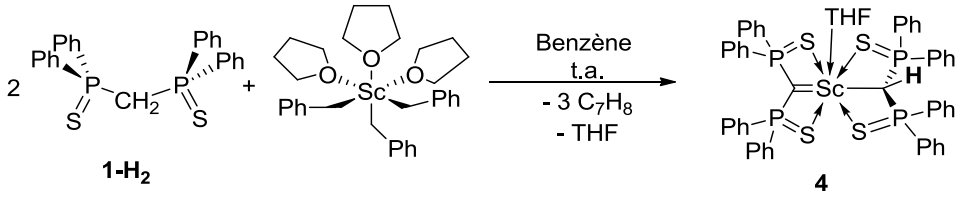


Dans notre cas, l'encombrement du ligand **1** étant moins important que celui des bis-(iminophosphoranyl)méthanediure, les éléments de taille plus petite, tel le scandium doivent être plus facilement accessibles.

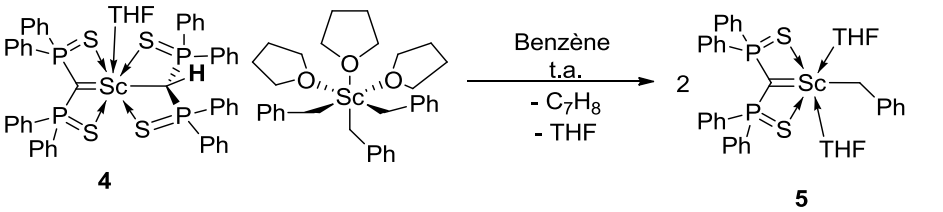
L'addition d'un équivalent de ligand neutre **1-H2** à une solution de tris-benzyle scandium dans le benzène provoque un rapide éclaircissement de la solution initialement orangée. Après une heure de réaction, trois signaux sont visibles en RMN du phosphore : une espèce majoritaire apparaît à 8,5 ppm (complexe **5**, équation 9), et deux signaux d'égale intensité à 33,4 ppm et à 14,8 ppm (complexe **4**, équation 10). Le ligand neutre, caractérisé par un signal à 35 ppm, a donc été totalement consommé. La RMN du proton révèle qu'il reste encore du complexe tris-benzyle scandium ainsi qu'une partie de ligand sous forme monoanionique (complexe **4**). Au bout de huit heures, il ne reste en solution plus que l'espèce **5** caractérisée par un signal à 8,5 ppm en RMN du phosphore. La disparition de l'intégralité du tris-benzyle scandium est confirmée par RMN du proton, ainsi que l'apparition d'un nouveau signal CH_2^- à 2,7 ppm et la formation de deux équivalents de toluène. Il semblerait donc qu'au cours de la réaction, le ligand une fois ou deux fois déprotoné puisse s'échanger et passer d'un centre scandium à l'autre, pour finalement évoluer vers la forme la plus stable pour lequel un équivalent de benzyle reste coordiné (équation 11). La libération de deux molécules de toluène suggère une double déprotonation du ligand, de même que le déplacement en RMN du phosphore, proche de celui des complexes **2a** et **2b**. D'autre part, la résolution et le déplacement des signaux du THF à 3,6 et 1,3 ppm en RMN du proton suggèrent une coordination au scandium. Les tentatives de cristallisation de l'espèce ont échouées, ce qui ne permet pas de confirmer la structure monomérique de **5**.



(9)



(10)



(11)

En revanche, la facilité avec laquelle l'espèce **4** se forme suggère qu'il peut être possible de l'obtenir de manière quantitative suivant l'équation 10. Ainsi, lorsque deux équivalents de ligand neutre **1-H$_2$** sont mis en présence de tris-benzyle scandium, on observe un même éclaircissement de la solution, qui cette fois passe de orangé à jaunâtre. En RMN apparaît la formation de trois équivalents de toluène, en même temps que la croissance de deux signaux phosphore à 33,4 ppm et 14,8 ppm, d'égale intensité, le premier apparaissant sous forme d'une bosse large lorsque le phosphore n'est pas découplé du proton. On voit également un proton à 1,9 ppm avec un couplage de 2 Hz, correspondant à un couplage $^2J_{PH}$ faible.

Des cristaux du complexe **4** ont été obtenus par diffusion lente (deux mois) de pentane dans une solution de **4** dans le toluène; sa structure est présentée en **Figure 8**.

Le scandium est ici heptacoordiné, dans un environnement beaucoup plus éloigné de la symétrie octaédrique que précédemment. L'axe O1-Sc1-S4 est quasi-orthogonal au plan contenant les atomes S1, C1, S2, S3 (la somme des angles autour du scandium est de 359°). Les distances Sc1-C1, C1-P1 et C1-P2 sont inchangées par rapport au complexe **2b**. Le carbone C1 reste plan (357° pour la somme des angles autour de ce carbone).

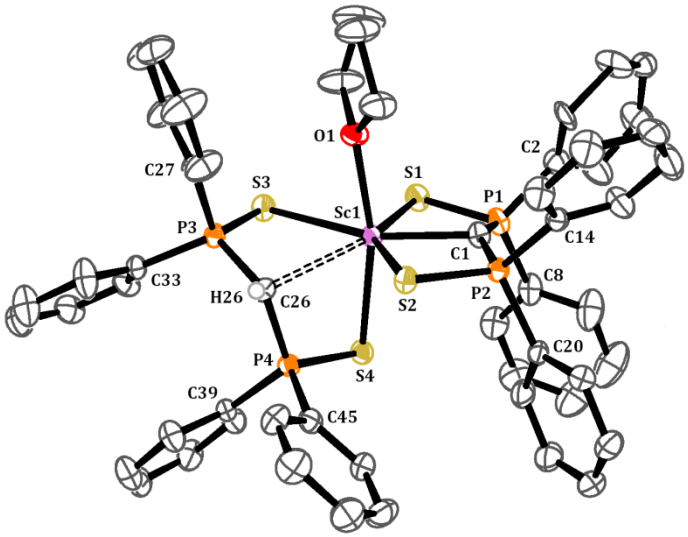


Figure 8 : Vue ORTEP du complexe **4**. Les atomes d'hydrogène et le deuxième complexe inclus dans la maille ne sont pas représentés ; l'hydrogène H26 a été placé géométriquement. Un désordre sur un phényle a été omis pour plus de clarté. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : **Sc1-C1** 2,204(4), **Sc1-C26** 2,610(4), **Sc1-S1** 2,697(1), **Sc1-S2** 2,689(1), **Sc1-S3** 2,840(1), **Sc1-S4** 2,641(1), **Sc1-O1** 2,212(3), **C1-P1** 1,666(4), **C1-P2** 1,665(4), **C26-P3** 1,732(3), **C26-P4** 1,755(3), **C1-Sc1-C26** 143,9(1), **P1-C1-P2** 149,1(2), **P1-C1-Sc1** 102,7(2), **P2-C1-Sc1** 103,9(2), **P3-C26-P4** 123,0(2), **P3-C26-Sc** 193,8(2), **P4-C26-Sc1** 90,1(1). Somme des angles autours de C1: 357°; somme des angles autours de C26: 306,9.

On remarque également la différenciation entre les atomes de soufre équatorial et axial du monoanion. Le premier, situé en *trans* d'un soufre du dianion, est positionné à 2,840(1) Å du scandium ; le second n'est qu'à 2,641(1) Å, et est en *trans* de la molécule de THF. Au contraire, les distances scandium–soufre pour le dianion sont quasi-inchangées, que l'atome en position *trans* soit un soufre (2,689(1) Å) ou le carbone monoanionique (2,697(1) Å). Ces distances sont proches de celles observées au sein du complexe **2b** (2,621(1) Å et 2,618(1) Å), pour lequel il n'y a pas d'interaction avec un ligand *trans*. Ce comportement contrasté des atomes du soufre dans sa coordination au scandium d'un ligand à l'autre marque une interaction forte entre le scandium et le dianion, qui ne montre pas d'effet *trans* pour les atomes de soufre, et une interaction relativement plus faible entre scandium et le monoanion, mis en évidence par un effet *trans* marqué sur les atomes de soufre du monoanion.

La méthode de synthèse utilisée ici se révèle très souple. Le faible encombrement stérique apporté par les groupements sulfure de phosphine a permis par cette méthode d'accéder très simplement à des complexes mixtes dianion-monoanion du plus petit élément du groupe des terres rares. Si cette méthode a échoué avec des substituants iminophosphorane, elle devrait être applicable également au ligand mixte sulfure de phosphine-iminophosphorane développé par Gimeno[26,27] et So,[28] (**Schéma 22** : Réactivité de complexes de platine porteur d'un dianion géminé stabilisé par des phosphores hypervalents de type

iminophosphoranyle[157] et de palladium[158] porteur de l'analogue soufré.**Schéma 22**) et à d'autres précurseurs de carbène stabilisés par des phosphores hypervalents mais trop peu stables pour être isolés sous forme dianionique. Cependant, l'utilisation du dianion lui-même reste la voie privilégiée pour l'obtention d'un complexe bis-carbénique.

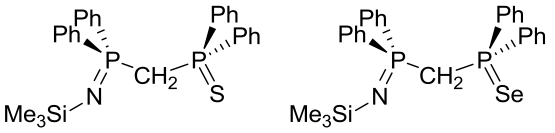


Schéma 24 : Ligands dissymétriques développés par Gimeno susceptibles d'être efficaces pour l'obtention de complexes mixtes dianion-monoanion par déprotonation dans la sphère de coordination d'un métal.

II.2 Structures électroniques des complexes de scandium

Les observations structurales précédentes suggèrent que l'importante densité électronique portée par le carbone reste stabilisée par le ligand lui-même, même après coordination. Cependant, la symétrie des ligands dianioniques coordinés et l'influence de leur coordination sur leurs déplacements RMN suggèrent que cette coordination n'est pas le simple résultat d'une interaction ionique. Une étude de la structure électronique au niveau DFT a donc été menée, visant d'une part à comprendre la nature des interactions entre le carbone et le scandium, par analyse des diagrammes orbitalaires des complexes ; d'autre part, à quantifier et comparer les différents modes de stabilisation de la charge sur le carbone au sein des complexes de scandium, par l'utilisation d'une description locale de la densité électronique. Dans cette dernière description, le dianion **1** dans sa forme dimérique et le complexe de zirconium **B**, qui ont déjà été modélisés et étudiés (**Schéma 25**), servent de référence pour la stabilisation par le ligand et par donation vers un centre métallique, respectivement.

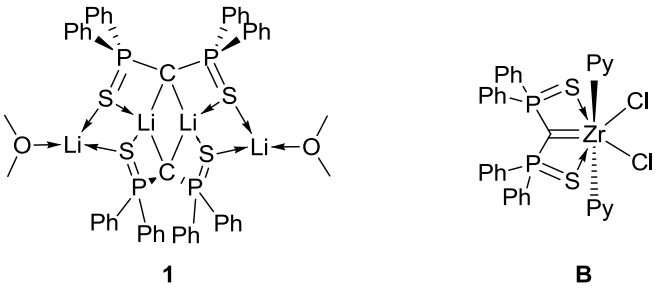


Schéma 25 : Représentation des deux systèmes modélisés pour servir de point de comparaison dans l'étude des complexes carbéniques synthétisés en partie I.

D'un point de vue pratique, les structures cristallographiques des complexes **2b**, **3** et **4** ont servi de pierre de touche pour la méthode et la base choisies.

L'association d'une fonctionnelle hybride B3PW91,[29–32], et d'une base de type Def2QZVP[33,34] pour le scandium (tout-électron) et le zirconium (potentiel de cœur de 28 électrons),[33,35] 6-31G pour les carbones et hydrogènes étendue à 6-31+G*[36,37] pour

les phosphores hypervalents et les atomes directement coordinés au métal a montré le meilleur accord avec les données expérimentales après optimisation dans le vide. Cet accord a été établi en tolérant une surestimation des distances entre le scandium et les atomes les plus labiles, considérant que ces écarts pouvaient être le fait de l'absence de modélisation du champ cristallin. Ce modèle a par la suite été conservé pour l'ensemble des calculs, sauf lorsque cela est précisé.

II.2.1 *Diagrammes orbitalaires*

Une méthode usuellement utilisée pour la description des diagrammes orbitalaires des complexes organométalliques est l'analyse par décomposition de charge (CDA)[38,39] qui permet de quantifier les interactions entre un ligand et le bloc d d'un fragment métallique en termes de donation-rétrodonation (dans le modèle de Chatt, Dewar et Duncanson).[40,41] Ce type de décomposition appliqué aux complexes **2b**, **3** et **4** n'est pas validé : les termes résiduels, qui correspondent aux interactions entre orbitales vacantes, et donc idéalement nuls, sont trop importants (par exemple pour **2b** le terme résiduel total est de -2,1 , l'orbitale HOMO-2 comptant pour 0,1). Ceci peut signifier qu'il y a une trop grande part de covalence dans les interactions entre le dianion et le métal,[42] ou encore que les propriétés chélates du dianion ne sont pas compatibles avec cette méthode. Les diagrammes orbitalaires présentés ont donc été construits à partir de l'observation des orbitales moléculaires frontières du complexe et des fragments isolés. L'objectif est d'analyser la localisation des développements de la fonction d'onde (ou de son module au carré, qui représenterait une densité électronique partielle) au sein des orbitales moléculaires frontières de chaque complexe, et d'identifier parmi ces orbitales moléculaires frontières celles qui semblent rendre compte d'un schéma d'interaction clair entre deux ou plusieurs orbitales frontières des fragments dont les fonctions d'ondes seraient particulièrement développées sur le carbone d'une part, le scandium d'autre part : interaction de symétrie σ ou π, à deux électrons et deux orbitales ou 2 électrons et trois orbitales, etc....

II.2.1.a ***Complexe 2b***

La structure optimisée du complexe **2b** est en bon accord avec les données cristallographiques, avec des écarts compris entre 0,03 et 0,01 Å pour les interactions dans la sphère de coordination, une distance Sc-C de 2,210 Å et des distances P-C de 1,666 Å ; le plus grand écart apparaît pour le chlore, à 2,434 Å du scandium au lieu de 2,462(1) Å.

Comme on peut le voir en **Figure 9**, l'orbitale haute occupée HOMO est de symétrie π, l'orbitale haute occupée suivante HOMO-1 est de symétrie σ. Elles décrivent des interactions liantes entre respectivement la paire p libre du carbone et l'orbitale d_{yz} du scandium, et la paire σ libre du carbone et l'orbitale d_{z^2} du scandium. Toutes deux sont principalement développées sur le carbone, avec des coefficients sur les atomes de soufre sans recouvrement significatif avec les orbitales d du scandium.

Aucun développement de la fonction d'onde n'est observé sur le chlore dans l'orbitale HOMO ; l'interaction de symétrie π entre le chlore et le scandium est quasi-inexistante, comme le révèle l'orbitale moléculaire HOMO-5 qui représente essentiellement la paire p du chlore de même symétrie que la paire p du carbone ; on remarque que la participation de l'orbitale atomique centrée sur le scandium à la fonction d'onde décrivant l'orbitale moléculaire HOMO-5 est très faible. Ainsi, le chlore en position *trans* n'est pas un facteur de déstabilisation de l'interaction π.

En revanche, pour l'orbitale HOMO-1 de symétrie σ, l'interaction antiliante entre le chlore et le scandium est assez importante ; le chlore en position *trans* augmente l'énergie de l'orbitale d avec laquelle le carbone interagit dans un second ordre. Ce ligand *trans* est donc déstabilisant de l'interaction σ uniquement.

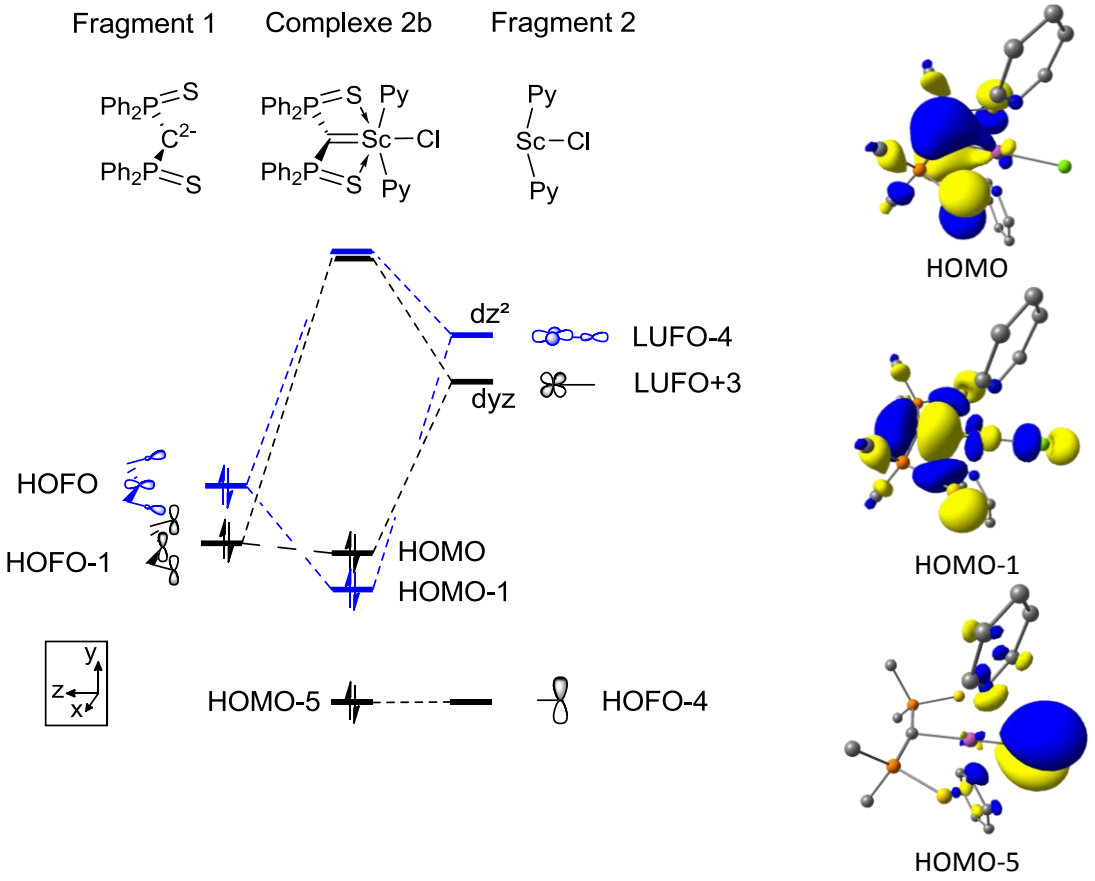


Figure 9 : Diagramme d'interaction orbitalaires entre les orbitales frontières des fragments $(DPPMS_2)^{2-}$ et $[ScCl(Py)_2]^{2+}$ rendant compte des orbitales frontières du complexe **2b**, et représentation des orbitales de Kohn-Sham correspondantes pour une valeur de 0,036 e.Å^{-3}. Les énergies sont données en eV.

Ce diagramme orbitalaire va dans le sens d'une interaction multiple entre le carbone central et le scandium ; le premier devrait se comporter comme un nucléophile fort, étant donné le large coefficient porté par le carbone sur l'orbitale moléculaire haute occupée ; cependant la faible participation du scandium à cette

orbitale moléculaire de symétrie π suggère que cette interaction est relativement faible, et pourrait être modifiée facilement.

On remarque dans toutes ces orbitales moléculaires un développement relativement important des fonctions d'ondes sur le ligand, avec les symétries des liaisons σ*(P-C_{Ph}) notamment. Pour tenter de quantifier le transfert électronique du carbone vers le scandium, et comparer son importance par rapport à la stabilisation par hyperconjugaison négative dans le ligand, des calculs NBO ont été menés et sont présentés en partie II.2.2.

II.2.1.b ***Complexe 3***

La structure optimisée du complexe **3** est en bon accord avec les données expérimentales, avec un écart dans les distances d'au plus 0,03 Å, à l'exception des distances soufre-lithium qui sont sous-estimées de 0,06 Å en moyenne. En fait, la majorité des écarts est portée par l'un des deux ligands, l'autre étant très proche de la structure cristallographique. On a notamment une légère élongation de toutes les distances autour du carbone, en même temps qu'un raccourcissement des liaisons S-Li et S-Sc sur ce ligand.

La question est de savoir si l'interaction carbone-scandium est préservée dans les deux symétries σ et π au sein des deux ligands, malgré leur position en *trans* l'un de l'autre.

La structure du complexe **3** est proche d'une symétrie C_2, l'axe C_2 reliant le scandium au lithium (**Figure 10**).

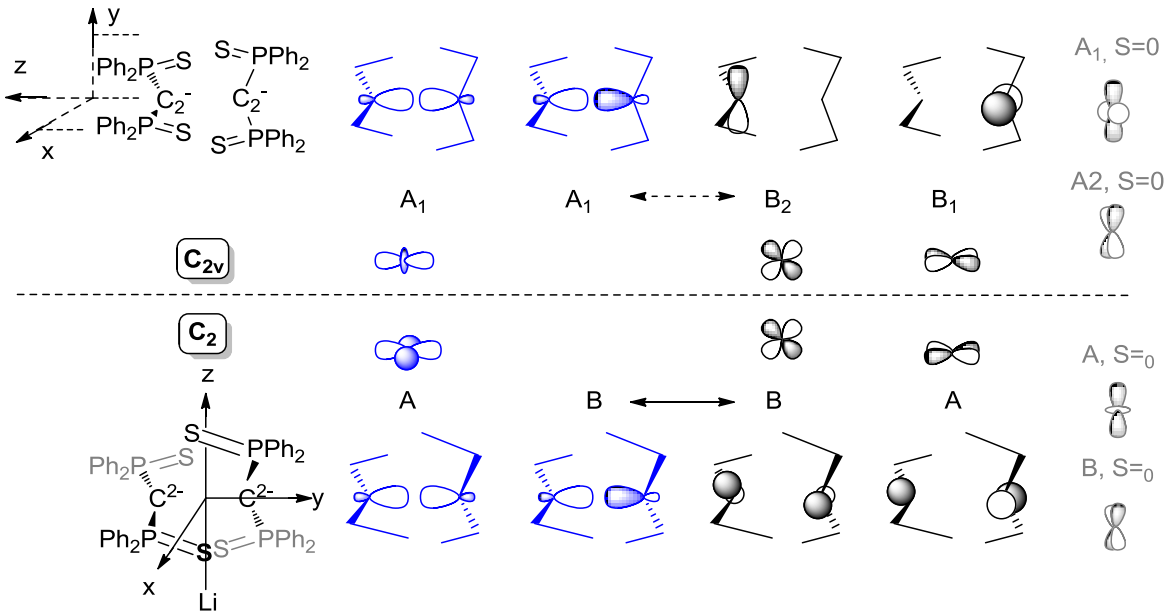


Figure 10 : Représentations irréductibles des groupes de symétries C_2 et C_{2v} pour le complexe **3** et son analogue anionique, construites à partir des orbitales 3d du scandium et des doublets σ et π des carbones PCP.

Sans le lithium, ce serait un groupe C_{2v} pour lequel chaque doublet π par rapport à un plan PCP est porteur d'une symétrie différente ; chacun interagirait donc avec une orbitale d différente. L'orbitale HOMO-1 représente l'une de ces interactions quasi-exclusive entre le scandium et un doublet π (**Figure 11**).

Dans le groupe de symétrie C_2, les doublets non liants de symétrie π par rapport à chacun des plans PCP sont un mélange d'orbitales p_x et p_z, tandis que les doublets de symétrie σ sont coaxiaux le long de l'axe y. Pour chaque type de doublet, deux combinaisons sont désormais possibles, l'une de symétrie A, l'autre de symétrie B. On pourrait donc avoir un mélange important des doublets π et σ portés par les carbones dans l'interaction avec le scandium.

Cependant, la combinaison de symétrie A des doublets σ semble trop stabilisée par son interaction avec l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ du scandium (HOMO-5, **Figure 11**) pour se mélanger avec la combinaison de même symétrie A des doublets π, d'autant plus que le recouvrement avec cette orbitale $d_{x^2-y^2}$ est principalement développée dans le plan nodal de chacun de ces doublets π. Cette combinaison π interagit donc préférentiellement avec l'orbitale d_{xy} pour former l'orbitale moléculaire HOMO-1 (**Figure 11**), avec une forte réminiscence de la symétrie B_1 du groupe C_{2v}, mais un recouvrement faible avec l'orbitale du scandium; en revanche, la combinaison σ de symétrie B dans le groupe C_2, qui ne peut interagir avec une orbitale 4p du scandium trop haute en énergie, est stabilisée par mélange avec la combinaison de symétrie B des doublets π, de réminiscence B_2. Les orbitales HOMO et HOMO-2 sont le résultat de cette interaction (**Figure 11**).

Dans ce complexe, la symétrie réduite provoque un mélange des interactions σ et π ; il apparaît cependant que le système σ interagit de manière significative avec le métal (HOMO-5 et forte participation aux orbitales HOMO et HOMO-2), tandis que les doublets π ne bénéficient pas d'orbitales d de symétrie adaptée. Si la présence d'un ion lithium n'imposait pas cette symétrie, comme c'est le cas dans les complexes $\mathbf{E_{Sm}}$ et $\mathbf{E_{Tm}}$, il y aurait deux orbitales d orthogonales dans le groupe C_{2V} résultant, disponibles pour deux interactions séparées avec les deux doublets π. Il est assez difficile d'évaluer le caractère π des interactions carbone-scandium dans ce cas précis à l'aide d'un simple diagramme d'interaction. Plus particulièrement encore que dans le cas du complexe **2b**, un modèle local peut se révéler utile pour la description de la liaison carbone-métal dans le complexe **3** (cf partie II.2.2).

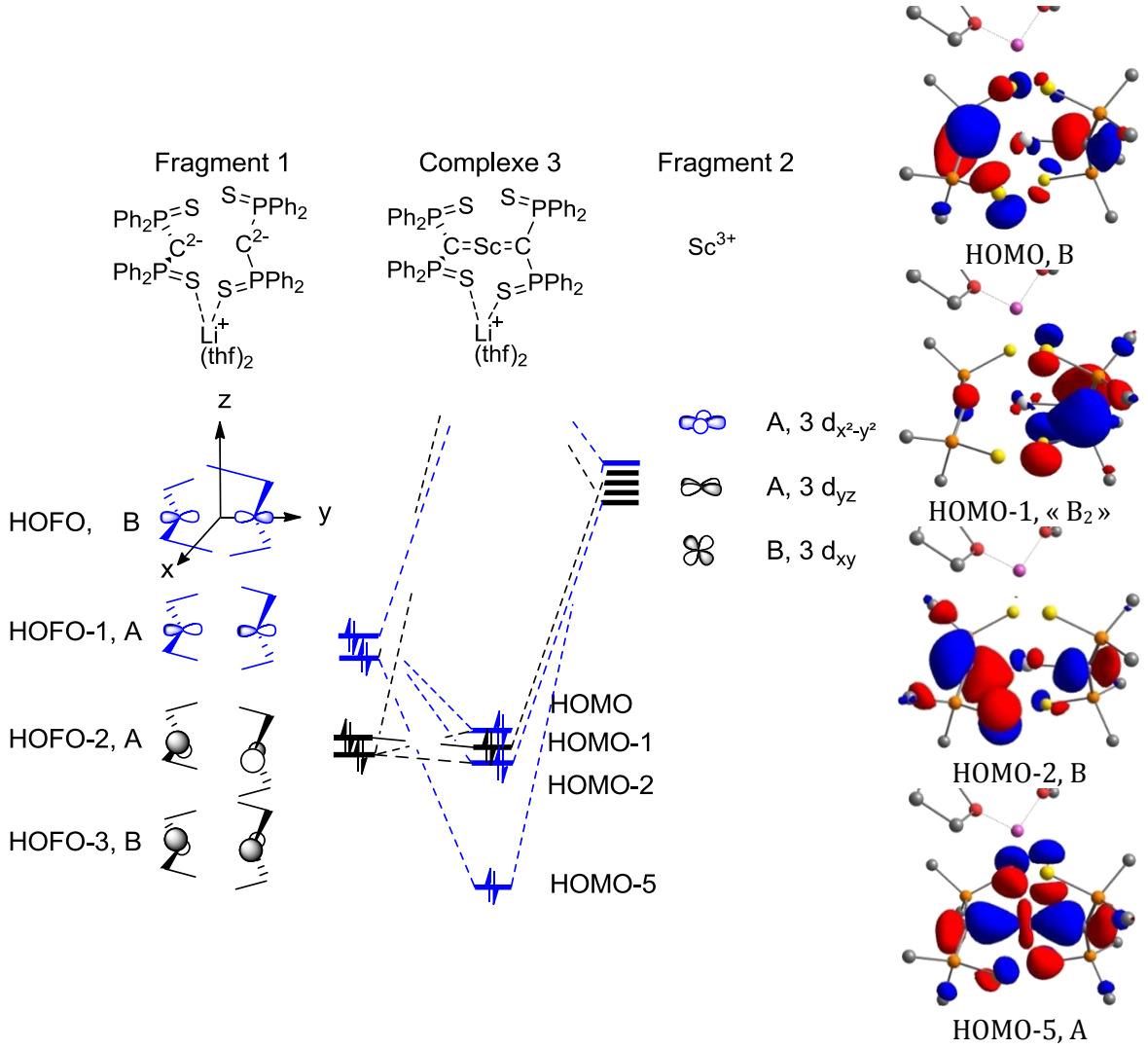
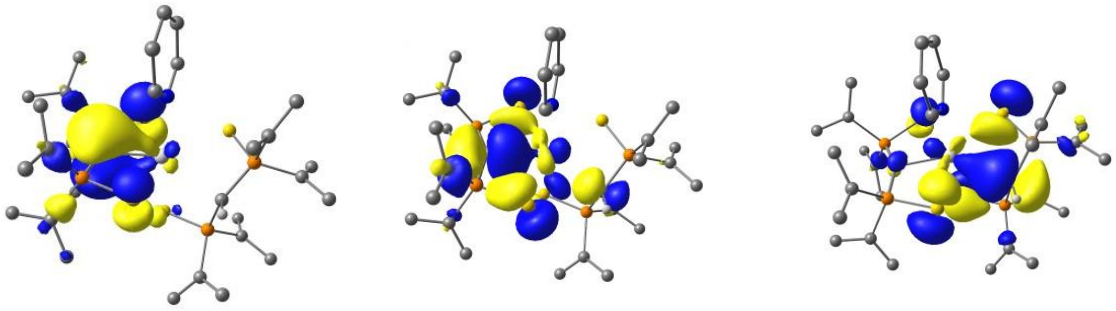


Figure 11 : Diagramme d'interaction orbitalaires entre les orbitales frontières des fragments $[(DPPMS_2)^{2-}]_2$ et Sc^{3+} rendant compte des orbitales frontières du complexe **3**. Représentation des orbitales de Kohn-Sham du complexe **3** à une valeur de 0,042 e.Å^{-3} pour les orbitales les plus représentatives des interactions carbone-scandium.

II.2.1.c *Complexe 4*

La structure du complexe **4** n'ayant pas d'éléments de symétrie, une analyse qualitative rigoureuse est délicate ; la **Figure 12** donne une représentation des orbitales frontières de ce complexe.



HOMO HOMO-1 HOMO-3

Figure 12 : Représentation des orbitales de Kohn-Sham du complexe **4** à une valeur de 0.036 e.Å^{-3} pour les orbitales les plus représentatives des interactions carbone-scandium.

Les deux premières orbitales hautes occupées HOMO et HOMO-1 sont similaires à ce qui a été observé pour **2b**, avec cependant un caractère antiliant moins marqué de la paire σ du ligand monoanionique en « *trans* » dans l'orbitale HOMO-1. Cette paire interagit en fait préférentiellement avec une orbitale de type d_{xz} (HOMO-3, **Figure 12**), si l'on attribue une symétrie $d_{x^2-y^2}$ à l'orbitale d développée dans l'orbitale HOMO-1. Ainsi l'interaction antiliante au sein de l'orbitale porteuse du plus fort caractère liant carbone scandium de symétrie σ est relativement peu déstabilisante. On peut espérer une meilleure donation σ de cette orbitale fragment σ du dianion vers le scandium que dans le cas de **2b**. D'autre part, l'allure de l'orbitale HOMO-3 dément l'idée d'une interaction carbone-scandium purement ionique entre le scandium et le carbone PCHP du monoanion.

L'orbitale HOMO, qui présente un recouvrement de symétrie π liant entre le carbone et le scandium, est également très similaire à celle du complexe **2b**, avec l'absence de développement de la fonction d'onde électronique sur le ligand en *trans*.

Finalement, le complexe **4** présente lui aussi des orbitales rendant compte de deux interactions carbone-scandium liantes σ et π, dans une configuration à première vue encore plus favorable à ce type d'interactions que dans les deux cas précédents **2b** et **3**.

II.2.1.d Conclusion sur les diagrammes orbitalaires

Bien que l'examen de la répartition des développements de la fonction d'onde électronique au sein des orbitales de Kohn-Sham montre l'existence de recouvrements positifs nécessaires à l'établissement d'une interaction multiple entre le carbone et le scandium dans le cas des complexes **2b** et **4**, cet examen montre également un développement important de la fonction d'onde sur d'autres atomes du ligand, en particulier sur les substituants du phosphore. L'interaction avec le métal pourrait ainsi, dans ces orbitales, être comparable, voire même négligeable, devant les interactions d'hyperconjugaison au sein du ligand.

D'autre part, dans le cas du complexe **4**, le mélange des symétries ne permet pas de conclure quant au caractère multiple des interactions carbone-métal ; en effet, une unique orbitale moléculaire montre clairement une interaction carbone-scandium de symétrie π, mais avec une très faible participation du scandium. La donation carbone-métal pourrait n'être que σ et être « répartie » sur par plusieurs orbitales moléculaires.

Ceci nous ramène au problème heuristique de la définition de la liaison chimique, qui est usuellement décrite comme un phénomène localisé entre un nombre restreint d'atomes, tandis que les fonctions d'ondes des orbitales moléculaires sont développées sur l'ensemble du système. Des méthodes ont été développées pour réinterpréter la densité électronique totale et décrire ses propriétés de manière locale. L'utilisation de l'une de ces méthodes fait l'objet du paragraphe suivant.

II.2.2 *Analyse de la population naturelle (NPA) et décomposition dans la base des « orbitales de liaison naturelles » (NBO)* [39,43,44]

II.2.2.a ***Quelques détails sur les outils utilisés.***

Lors d'un calcul en DFT, c'est l'énergie totale, fonction de la densité électronique totale, qui est optimisée et approchée. Cette densité électronique totale peut être décrite par une fonction d'onde électronique elle-même décrite dans des bases plus ou moins pertinentes. L'approximation orbitalaire permet de faire apparaître des composantes monoélectroniques, appelées orbitales moléculaires, qui permettent une description simplifiée de la fonction d'onde électronique dans une molécule. Cependant, ces fonctions d'onde restent en général délocalisées sur la molécule entière ; ce fait additionné à leur caractère monoélectronique limite les interprétations plus évocatrices en termes de doublets électroniques partagés entre deux atomes, comme les schémas de liaisons usuels le proposent. Un certain nombre de procédures de localisation des orbitales moléculaires ont donc été proposées.

Pour l'obtention d'une description locale, on cherche à effectuer un changement de base, passant de la base des orbitales canoniques à une base d'orbitales moléculaires localisées, tout en conservant une même énergie totale. La méthode NBO a pour but de construire de telles orbitales moléculaires locales. Partant des orbitales atomiques des N atomes du système comme fonctions de bases pour la construction des fonctions d'ondes locales, les orbitales décrivant l'état fondamental des atomes libres sont orthogonalisées au sein de chaque atome, de manière cependant à respecter les symétries de la molécule dans son ensemble et en accordant systématiquement plus de poids aux orbitales occupées dans l'état fondamental de chaque atome. Ce formalisme est une manière de rester proche de l'idée d'hybridation. L'analyse de la population « naturelle » (NPA) et des charges issues de ces fonctions d'ondes localisées sur les atomes, ou « orbitales atomiques naturelles », donne une distribution de charge communément appelées « charges NBO ».

L'inconvénient de ce processus est une certaine sous-estimation de la participation des orbitales non occupées dans l'état fondamental des atomes, assimilées à des orbitales de Ryderg, et en particulier les orbitales p des métaux, et d des éléments du groupe principal. On ne pourra donc pas clairement faire la différence entre une interaction d'hyperconjugaison et un effet de polarisation.

Cependant l'utilisation de la dénomination « NBO » (Natural Bond Orbitals) nécessite des transformations supplémentaires, afin de s'approcher d'une structure de Lewis et de l'idée de liaison diatomique (ou triatomique). Pour cela, ces orbitales naturelles sont séparées en deux groupes, l'un constitué d'orbitales n'ayant pas de recouvrement conséquent avec les orbitales des atomes voisins, l'autre de celles pour lesquelles un recouvrement au moins avec les orbitales voisines est conséquent. Chaque groupe est orthogonalisé séparément, de manière à obtenir une occupation maximale et proche de 2 pour une partie des orbitales du premier groupe, et de manière à prendre en compte au mieux la densité non traitée par l'orthogonalisation du premier groupe pour les orbitales du second groupe. On obtient ainsi des orbitales de cœur, de Rydberg et des paires libres d'un part, des orbitales de valence et antiliantes d'autre part, qui ensemble constituent la base des orbitales NBO.

L'écart de la densité électronique à la structure de Lewis donnée par les orbitales occupées NBO peut être traité comme une perturbation dans l'espace de l'ensemble des orbitales NBO. Ce calcul donne une description des interactions intramoléculaires : donation d'un ligand à un métal, conjugaison et hyperconjugaison.

En complément de cette méthode, nous donnerons également les indices de liaison de Wiberg qui sont couramment utilisés dans la littérature. Ils sont calculés à partir du modèle CNDO (Complete Negligence of Differential Overlap),[45,46] qui est une approche semi-empirique proposant des améliorations de la méthode de Hückel étendue. Le calcul d'un indice de liaison de Wiberg entre deux atomes adjacents consiste à prendre la somme du module au carré des indices de liaison de Coulson sur toute les orbitales des deux atomes.[47] L'avantage de cette méthode est de garantir une invariance dans certaines opérations de symétrie, et de donner des résultats cohérents avec la description « traditionnelle » des molécules organiques : indices de liaisons positifs, proches de 1 pour des liaisons simples, de deux pour des liaisons doubles…

Une analyse de l'évolution de la population naturelle (répartition de charges et indice de liaison de Wiberg) d'une espèce à l'autre donne des indications sur d'éventuels transferts de charges et l'évolution du caractère covalent de cette interaction. Le calcul NBO pour chaque structure permet la comparaison systématique sur les complexes **B**, **2b**, **3** et **4** et le dianion **1** entre donation vers le métal (et le cation) et donation vers les orbitales σ antiliantes des substituants du phosphore pour chaque doublet non liant porté par le carbone. Une donation vers le métal bien supérieure aux autres interactions avec le ligand est le signe d'une interaction privilégiée avec le métal, qui alliée aux recouvrements positifs décrits par les diagrammes orbitalaires, permet de parler d'interaction carbone-métal partiellement covalente. Le dianion **1**

sert de modèle pour la stabilisation de la charge au sein du ligand. Le complexe **B**, pour lequel une interaction π a été reconnue,[9] est un bon point de comparaison pour l'évaluation de la donation vers le métal.

II.2.2.b Comparaison des interactions stabilisant la densité électronique au carbone

La structure de Lewis choisie pour le ligand $DPPMS_2$ dans ces calculs ainsi que les interactions qui seront considérées sont représentées en **Schéma 26**. Les résultats NBO[2] pour les espèces **1**, **B**, **2b**, **3**, et **4** sont présentés en page 83.

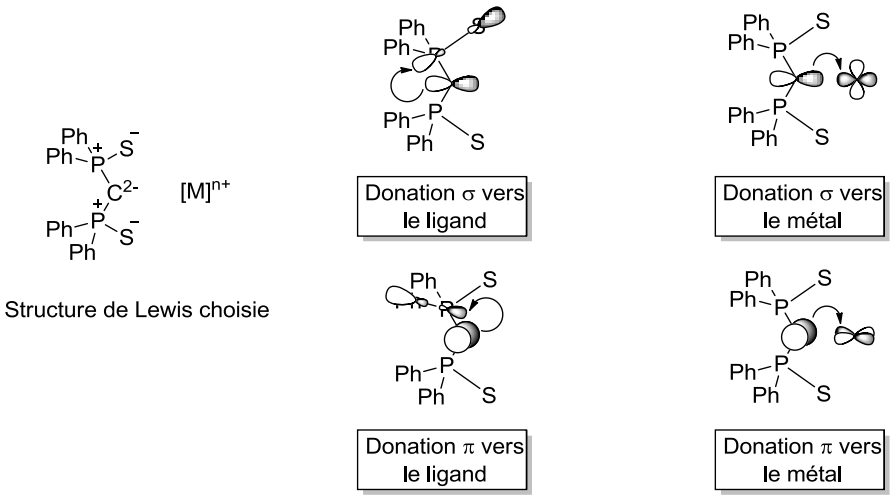


Schéma 26 : Structure de Lewis utilisée pour la description du ligand dianionique et interactions considérées dans cette étude.

Considérant tout d'abord les répartitions de charges, on constate une forte diminution de la valeur absolue de la charge au carbone allant du dianion**1** (-1,76 e) aux complexes carbéniques **B**, **3**, **2b** et **4** (-1,61e à -1,66 e). La charge portée par les soufres diminue mais moins régulièrement (de -0,79 e en **1** à -0,46 e en **B** et -0,61 e en **3**) tandis que la charge au phosphore est augmentée par coordination du ligand au métal (de +1.47 e dans le dianion **1** à +1,52 e ou +1,53 e sur les complexes). Cette évolution semble traduire une diminution de charge sur le squelette S-P-C-P-S et un transfert électronique vers le métal. Dans la structure de Lewis choisie, la charge globale portée par le dianion passe ainsi de -1,62 e en **1** à -0,87 e en **3** et -0,52 e en **B**. De toute évidence, le transfert de charge est plus efficace vers le zirconium que vers le scandium, mais il a quand même lieu pour ce dernier.

[2] La version du logiciel NBO implémentée dans le logiciel Gaussian 03 a été changée depuis la publication de ces résultats[48] (de NBO 3 à NBO 5).

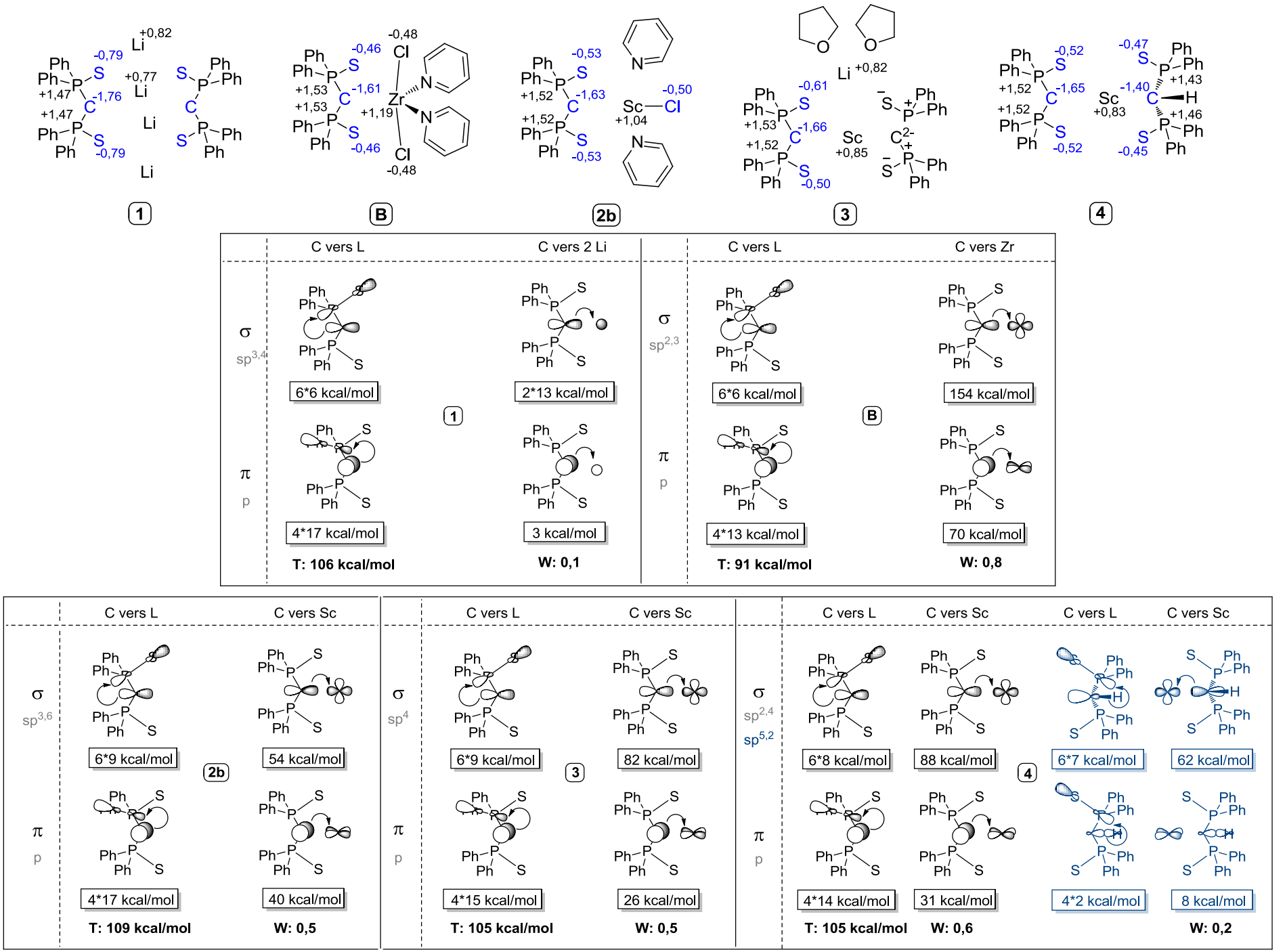


Figure 13 : Distribution de charges (en e) et descriptions des interactions de stabilisation au deuxième ordre pour les paires libres du ligand $DPPMS_2$ dans les espèces **1**, **2b**, **3**, et **4**. W : indice de Wiberg ; **T** : somme des énergies de stabilisation par le ligand

Les paires libres du carbone sont différenciables par leur hybridation. Dans toutes les espèces, on trouve une paire libre décrite par une orbitale atomique p pure, orthogonale au plan PCP, et une seconde paire libre hybridée développée dans le plan PCP. Les symétries π et σ, respectivement, leur sont assignées naturellement.

Si l'on considère les interactions de stabilisations de la densité électronique au carbone au sein du ligand, on peut voir que la donation dans les différentes orbitales σ* du ligand est globalement de même intensité (de l'ordre de 105 kcal/mol) pour toutes les espèces à l'exception du complexe **B**, pour lequel ce mode de stabilisation diminue de 15 kcal/mol, ce qui est notable. Les interactions avec un centre métallique sont donc une stabilisation en sus de celle apportée par le ligand. En la matière, le zirconium est bien plus efficace que le scandium, avec une donation σ de l'ordre de 150 kcal/mol vers le métal, contre au mieux 88 kcal/mol pour le scandium. Cette tendance va dans le même sens que l'évolution du transfert de charge et est à mettre en relation avec l'évolution de la réactivité décroissante de l'espèce $DPPMS_2^{2-}$ au sein des espèces **1**, **2b**, et **B**. En effet, le dianion **1** réagit avec le tétrahydrofurane, qui est toléré par le complexe **2b** ; en revanche ce dernier régit avec le dichlorométhane, qui est toléré par le complexe **B**.

On peut également citer l'évolution des indices de Wiberg pour les différentes liaisons carbone-métal. Cet indice qui permet de comparer le degré de covalence entre les espèces, évolue de 0,5 pour l'interaction entre le carbone dianionique et le métal dans les complexes **2b** et **3**, à 0,8 au sein du complexe **B**. Dans le cas du complexe **4,** il est de 0,2 pour l'interaction entre le carbone monoanionique et le scandium, et de 0,6 entre le dianion et le scandium dans ce même complexe ; si le monoanion est proche d'une interaction purement électrostatique avec le scandium (l'indice de Wiberg vaut 0,1 pour l'interaction dianion-lithium), l'interaction entre la deuxième paire libre au carbone du fragment dianion et le métal se rapproche nettement de ce qui est vu dans le cas du zirconium. L'évolution des indices de Wiberg marque donc un caractère plus liant de l'interaction carbone-scandium que pour le dianion libre, mais encore inférieur à ce qui est vu en **B**. Ces valeurs ne permettent cependant pas de conclure quant à la multiplicité de l'interaction, car cet indice est calculé à partir d'une somme sur toutes les fonctions d'ondes, et donc toutes les symétries.

L'interaction de la paire σ avec le scandium augmente de **2b** à **3** puis **4**. Dans le cas du complexe **2b**, elle apporte une stabilisation juste équivalente à la somme de toutes les interactions avec les orbitales σ* du ligand pour cette symétrie, qui cependant ne dépassent chacune pas 12 kcal/mol. Elle est également bien supérieure à l'énergie d'interaction entre la paire σ du carbone et le lithium en **1**, et qui peut être interprétée comme l'énergie de polarisation de cette paire σ. Dans tous les autres cas, elle est 20% à 50% fois plus importante que la somme des stabilisations de la paire σ du carbone par hyperconjugaison. On peut donc bien parler d'une donation de la paire σ vers le scandium dans les complexes **2b**, **3** et **4.**

L'interaction π avec le métal est 30% (complexes **3** et **4**) à 60% (complexe **2b**) aussi conséquente que cette donation σ. Elle est moins importante que la somme des énergies de stabilisations de la paire π par le ligand, mais reste plus importante que chacune des interactions de donation vers les orbitales σ*(P-C_{Ph}) qui ne dépassent pas 17 kcal/mol chacune. Elle est minimale dans le cas du complexe **3**, tandis que l'interaction σ est maximale. Ceci confirme que le mélange des symétries σ et π au sein de ce complexe, montré en partie II.I, favorise la donation σ au détriment de la donation π. D'autre part, l'importante donation σ observée du monoanion vers le scandium conteste le caractère ionique qui pourrait être attribué à cette interaction à la vue de la longueur de la liaison carbone-scandium.

II.2.2.c Bilan sur l'étude NBO

Cette étude NBO montre que la présence d'un centre métallique permet une stabilisation efficace supplémentaire de la densité électronique au carbone : dans tous ces complexes, une donation σ et une donation π vers le métal stabilisent la densité électronique au carbone plus efficacement que les interactions d'hyperconjugaison présentées dans le ligand libre **1**. Ce fait allié à l'examen des recouvrements orbitalaires qui permettent de justifier qu'il ne s'agit pas simplement de polarisation, mais bien de délocalisation de la densité électronique sur un centre supplémentaire, justifie le caractère carbénique de l'interaction carbone-scandium .

Cette liaison carbone-scandium n'en reste pas moins extrêmement polarisée, avec un fort développement au carbone de certaines fonctions d'ondes moléculaires correspondant aux orbitales hautes occupées. La présence de ces substituants phosphore σ^{-4} reste indispensable à l'existence de cette interaction. En particulier, l'interaction de symétrie π reste « fragile », avec une tendance à s'amoindrir en faveur du système σ par mélange de symétrie. Finalement, ce complexe représente un intermédiaire entre le complexe de zirconium **B** et le dianion **1** du point de vue de la stabilisation de la charge ; on attend une plus grande réactivité de la part de ces espèces **2b**, **3** et **4** comparativement à **B**, ce qui est déjà vérifié dans leur comportement vis-à-vis de certains solvents.

III Conclusion

Une série de complexes de scandium porteurs du ligand $DPPMS_2$ ont été synthétisés et isolés ; les structures cristallographiques disponibles montrent un carbone plan, avec des distances carbone-scandium courtes et les caractéristiques d'une hyperconjugaison résiduelle de la densité électronique au carbone vers les substituants phosphores σ^4.

L'examen des diagrammes orbitalaires de ces complexes modélisés au niveau DFT de la théorie montre dans tous les cas l'existence de deux recouvrements entre le scandium et le carbone, un de symétrie σ, l'autre de symétrie π. Ce dernier est cependant plus ou moins important d'un complexe à l'autre, et est diminué très fortement par

mélange avec le système σ dans le cas du complexe bis-carbénique. Une modification de l'énergie de l'orbitale-fragment centrée sur le scandium de symétrie adaptée devrait également avoir une influence sur cette donation π.

Une étude NPA donne l'image d'une espèce pour laquelle une partie de la charge totale portée par le ligand est transférée au reste du complexe ; ce transfert est moins important que dans le cas du zirconium, qui présente des orbitales de valence plus développées que celle du scandium (Chapitre I, Schéma 10). Une étude NBO a permis de comparer dans chaque symétrie la donation vers le métal avec les interactions d'hyperconjugaison, qui sont toutes individuellement clairement inférieures à la donation vers le métal. Si cette donation est moins forte que dans le cas du zirconium, elle corrobore ce qui a été décrit dans l'analyse des diagrammes orbitalaires, et le qualificatif de « liaison scandium-carbone double » peut être employé.

Il n'en reste pas moins que la forte charge résiduelle au carbone, qui se traduit par un développement important sur le carbone des fonctions d'ondes décrivant les deux orbitales plus hautes occupées de tous ces complexes, promet une réactivité nucléophile au carbone pour toutes ces espèces. Le fait également que l'orbitale moléculaire décrivant l'interaction scandium-monoanion dans le complexe **4** soit proche en énergie et développée sur le carbone suggère des réactions successives sur ce même atome de carbone. En effet, une réaction avec un électrophile touchera en premier lieu l'orbitale haute occupée de symétrie π, mais le produit de cette réaction présentera de grandes similarités avec le monoanion présent en **4**. Le fait que l'orbitale HOMO-3 soit proche en énergie des précédente (0,2 eV de l'orbitale HOMO-1 de symétrie σ) et encore développée sur le carbone va dans ce sens. La réactivité de cette espèce devrait donc être comparable à celle d'un carbène de Schrock, au moins dans son aspect séquentiel si ce n'est dans sa thermodynamique et sa sélectivité perturbée par les interactions d'hyperconjugaison résiduelles au sein du ligand.

IV Bibliographie

(1) Giesbrecht, G. R.; Gordon, J. C. *Dalton Transactions* **2004**, 2387–93.

(2) Scott, J.; Fan, H.; Wicker, B. F.; Fout, A. R.; Baik, M.-H.; Mindiola, D. J. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 14438–9.

(3) Hong, J.; Zhang, L.; Yu, X.; Li, M.; Zhang, Z.; Zheng, P.; Nishiura, M.; Hou, Z.; Zhou, X. *Chemistry - A European Journal* **2011**, *17*, 2130–7.

(4) Tebbe, F. N.; Parshall, G. W.; Reddy, G. S. *Journal of the American Chemical Society* **1978**, *100*, 3611–3.

(5) Heuclin, H.; Fustier, M.; Auffrant, A.; Mézailles, N. *Letters in Organic Chemistry* **2010**, *7*, 596–611.

(6) Liddle, S. T.; Mills, D. P.; Wooles, A. J. In *Organometallic Chemistry*; The Royal Society of Chemistry, **2010**; pp. 29–55.

(7) Aparna, K.; Ferguson, M.; Cavell, R. G. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 726–7.

(8) Cantat, T.; Ricard, L.; Le Floch, P.; Mézailles, N. *Organometallics* **2006**, *25*, 4965–76.

(9) Cantat, T.; Ricard, L.; Mézailles, N.; Le Floch, P. *Organometallics* **2006**, *25*, 6030–8.

(10) Cantat, T.; Jaroschik, F.; Nief, F.; Ricard, L.; Mézailles, N.; Le Floch, P. *Chemical Communications* **2005**, 5178–80.

(11) Cantat, T.; Jaroschik, F.; Ricard, L.; Le Floch, P.; Nief, F.; Mézailles, N. *Organometallics* **2006**, *25*, 1329–32.

(12) Schumann, H.; Erbstein, F.; Herrmann, K.; Demtschuk, J.; Weimann, R. *Journal of Organometallic Chemistry* **1998**, *562*, 255–62.

(13) Hayes, P. G.; Piers, W. E.; Lee, L. W. M.; Knight, L. K.; Parvez, M.; Elsegood, M. R. J.; Clegg, W. *Organometallics* **2001**, *20*, 2533–44.

(14) Hayes, P. G.; Piers, W. E.; Parvez, M. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 5622–3.

(15) Lu, E.; Li, Y.; Chen, Y. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 4469–71.

(16) Hayes, P. G.; Piers, W. E.; Parvez, M. *Chemistry - A European Journal* **2007**, *13*, 2632–40.

(17) Arnold, J.; Hoffman, C. G.; Dawson, D. Y.; Hollander, F. J. *Organometallics* **1993**, *12*, 3645–54.

(18) Scott, J.; Basuli, F.; Fout, A. R.; Huffman, J. C.; Mindiola, D. J. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 8502–5.

(19) Knight, L. K.; Piers, W. E.; Fleurat-Lessard, P.; Parvez, M.; McDonald, R. *Organometallics* **2004**, *23*, 2087–94.

(20) Conroy, K. D.; Piers, W. E.; Parvez, M. *Journal of Organometallic Chemistry* **2008**, *693*, 834–46.

(21) Scott, J.; Fan, H.; Wicker, B. F.; Fout, A. R.; Baik, M.-H.; Mindiola, D. J. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 14438–9.

(22) Henderson, L. D.; MacInnis, G. D.; Piers, W. E.; Parvez, M. *Canadian Journal of Chemistry* **2004**, *82*, 162–5.

(23) Thompson, M. E.; Baxter, S. M.; Bulls, A. R.; Burger, B. J.; Nolan, M. C.; Santarsiero, B. D.; Schaefer, W. P.; Bercaw, J. E. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 203–19.

(24) Carmalt, C. J.; Cowley, A. H.; Decken, A.; Lawson, Y. G.; Norman, N. C. *Acta Crystallographica Section C* **1996**, *52*, 931–3.

(25) Wooles, A. J.; Mills, D. P.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *Dalton Transactions* **2010**, 500–10.

(26) Cadierno, V.; Díez, J.; García-Álvarez, J.; Gimeno, J. *Organometallics* **2008**, *27*, 1809–22.

(27) Cadierno, V.; Díez, J.; García-Alvarez, J.; Gimeno, J. *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 941–56.

(28) Chen, J.-H.; Guo, J.; Li, Y.; So, C.-W. *Organometallics* **2009**, *28*, 4617–20.

(29) Becke, A. D. *Physical Review A* **1988**, *38*, 3098–100.

(30) Perdew, J. P.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Physical Review B* **1992**, *46*, 6671–87.

(31) Perdew, J.; Burke, K.; Wang, Y. *Physical Review B* **1996**, *54*, 16533–9.

(32) Becke, A. D. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 56-48.

(33) Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP* **2005**, *7*, 3297–305.

(34) Weigend, F.; Furche, F.; Ahlrichs, R. *The Journal of Chemical Physics* **2003**, *119*, 12753-62.

(35) Andrae, D.; Häuβermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuβ, H. *Theoretica Chimica Acta* **1990**, *77*, 123–41.

(36) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theoretica Chimica Acta* **1973**, *28*, 213–22.

(37) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1982**, *77*, 3654-65.

(38) Dapprich, S.; Frenking, G. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 9352–62.

(39) Frenking, G.; Fröhlich, N. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 717–74.

(40) Chatt, J.; Duncanson, L. A. *Journal of the Chemical Society* **1953**, *18*, C71–9.

(41) Frenking, G. *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, *635*, 9–23.

(42) Pidun, U.; Frenking, G. *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, *525*, 269–78.

(43) Foster, J. P.; Weinhold, F. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 7211–8.

(44) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chemical Reviews* **1988**, *88*, 899–926.

(45) Pople, J. a. *The Journal of Chemical Physics* **1966**, *44*, 3289-96.

(46) Mayer, I. *Chemical Physics Letters* **1983**, *97*, 270–4.

(47) Mayer, I. *Journal of Computational Chemistry* **2007**, *28*, 204–21.

(48) Fustier, M.; Le Goff, X. F.; Le Floch, P.; Mézailles, N. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 13108–10.

Chapitre III.

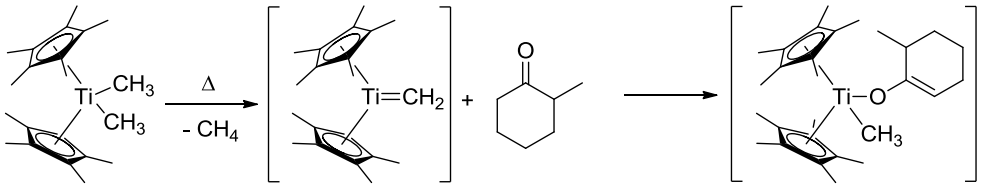
Un complexe carbénique de scandium aux applications variées

I Réactivité d'un carbène de Schrock

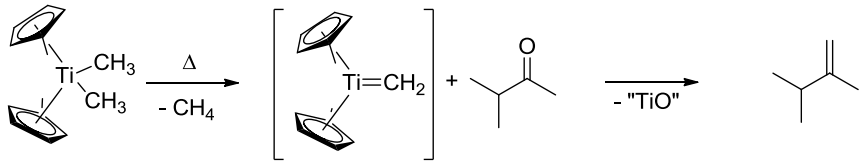
I.1 Introduction

Etant donnée l'importante stabilisation apportée par les groupements thiophosphinoyle à la charge portée par le carbone, on peut légitimement se demander si la présence du centre métallique coordiné a une influence sur cette réactivité. La densité électronique au carbone est-elle trop « diluée » par ses diverses interactions au sein du ligand ou reste-t-elle disponible pour une réactivité ciblée et dirigée par l'interaction avec le métal ?

L'addition d'un substrat porteur d'une fonction carbonyle à un complexe de Tebbe ou un alkylidène peut donner lieu à deux réactions différentes : une énolisation si le carbonyle est porteur d'un proton en position α,[1] (équation 1) ou un couplage entre l'alkylidène et la fonction carbonyle donnant une oléfine[2,3] (équation 2). La première solution est favorisée par un encombrement stérique important du complexe métallique ou de la cétone.[1]



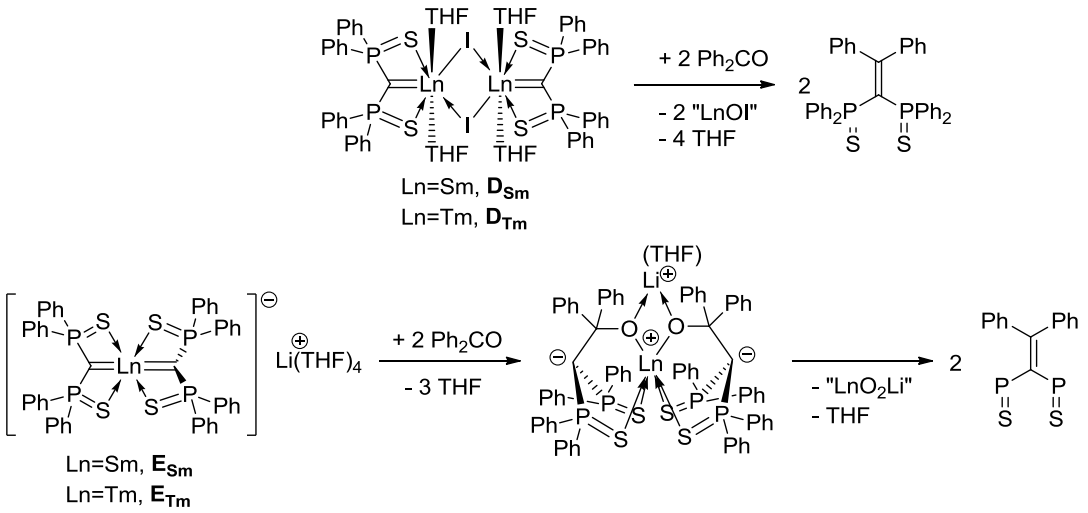
(1)



(2)

Si la réaction d'oléfination des cétones a été observée avec certains dianions géminés,[4] elle n'a pas lieu quand le dianion**1** est utilisé avec une cétone encombrée telle la benzophénone. Ceci représente donc un bon test de réactivité pour le complexe **2b**.

Ce même test a été fait sur les complexes $\mathbf{D_{Sm}}$ et $\mathbf{D_{Tm}}$ (équation 3a), mais également $\mathbf{E_{Sm}}$[5] et $\mathbf{E_{Tm}}$[6] (équation 3b), pour lesquels une espèce intermédiaire a pu être isolée et caractérisée : il s'agit du pseudo oxamétallacyclopentane qui a souvent été prédit comme intermédiaire réactionnel pour ce type de réaction[7], et rarement observé.[8,9] Dans le cas des lanthanides avec le ligand $DPPMS_2$, la liaison carbone-métal est rompue, et cette rupture a été attribuée à des raisons stériques.[5,6]

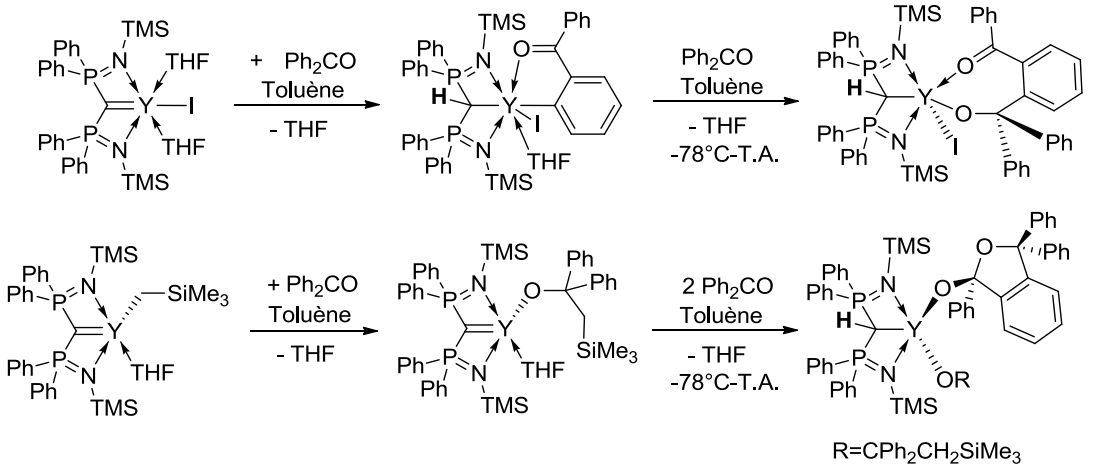


(3a)

(3b)

Contrairement aux espèces **D** pour laquelle la réaction de couplage est très rapide et ne permet pas l'observation d'espèces intermédiaires, la réaction avec les espèces **E** se fait en quelques heures à température ambiante.

Cependant, malgré l'absence de protons énolisables, la benzophénone peut réagir de manière inattendue. Ainsi, le groupe de Liddle a montré que lorsque le ligand DPPM(NTMS)$_2$ est utilisé avec un iodure d'yttrium, l'attaque nucléophile du carbone P-C-P sur la fonction carbonyle ne se produit pas ; au contraire, ce dernier déprotone la position *ortho* de la benzophénone, qui effectue ensuite l'attaque nucléophile sur un deuxième équivalent de benzophénone (équation 4).[10] Lorsque l'iodure est remplacé par un triméthylsilylméthylure, c'est ce dernier qui effectue l'attaque nucléophile sur le carbonyle au lieu de la benzophénone déprotonnée en *ortho*.[11] Lorsque deux autres équivalents de benzophénone sont ajoutés, la réaction observée avec l'iodure a lieu, et se termine par une cyclisation par attaque nucléophile sur la dernière fonction carbonyle restante (équation 5). Il a été montré que cette dernière étape est induite par l'encombrement stérique important autour de l'yttrium.[10]



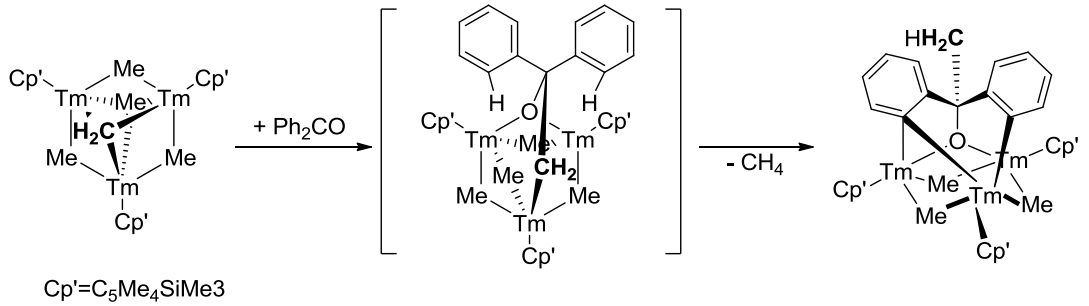
(4)

(5)

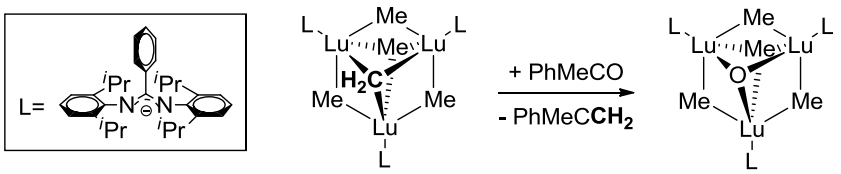
Dans ce complexe, le carbone P-C-P se révèle plus basique que nucléophile, et même moins nucléophile qu'un alkyle ou un alkoxyde. Il est par ailleurs intéressant de noter que dans tous les complexes de départ, le carbone P-C-P est pyramidal et non pas

plan, avec une somme des angles autour du carbone de l'ordre de 316°. Avec ce métal et ce type de ligand, la seule structure plane connue possède un acide de Lewis extrêmement fort en position *trans*.[12] La liaison yttrium-carbone y est par ailleurs réputée zwitterionique.[13]

De manière contrastée, Z. Hou a montré qu'un méthylidène supporté par des lanthanides se montre plus nucléophile vis-à-vis de la benzophénone que des méthylures proches. La benzophénone est également déprotonée en *ortho*, mais subséquemment à l'addition nucléophile du méthylidène sur la fonction carbonyle (équation 6). En outre, lorsque la pression stérique est plus importante, c'est l'oléfination classique qui a lieu (équation 7).



(6)



(7)

Deux paramètres sont ainsi déterminants dans les réactions avec les cétones : le carbone dianionique lui-même, qui peut s'avérer trop peu nucléophile, et la pression stérique, qui dirige la réactivité vers une déprotonation du substrat en position *ortho*. Ce type de réaction est donc un excellent test pour évaluer la nucléophilie d'un carbène comparativement à d'autres nucléophiles présents, ou encore à sa basicité.

I.2 Application au scandium

L'addition d'un équivalent de benzophénone à une solution du complexe carbénique **2b** dans le tétrahydrofurane provoque l'apparition rapide d'une coloration légèrement jaunâtre, qui s'intensifie très progressivement. La RMN du phosphore montre la présence d'un nouveau signal à 46 ppm dont la croissance est accompagnée par la diminution du signal caractéristique de l'espèce **2b**. Après une heure, une nouvelle espèce apparaît, caractérisée par un nouveau signal à 40 ppm qui croît très progressivement. Après 12h cependant, cette espèce est toujours très minoritaire ; il faut 6h de chauffage à 50°C pour que la quasi-totalité du complexe **2b** ait disparu, ainsi que l'espèce intermédiaire à 46 ppm. Seuls restent le signal à 40 ppm, qui correspond au produit d'oléfination de la benzophénone **6** (équation 8), et de très faibles signaux à 15 et 28 ppm. (**Figure 14**) Il est à noter que lorsque la réaction est d'emblée faite à 50°C, l'espèce à 46 ppm reste largement minoritaire tout au long de la réaction.

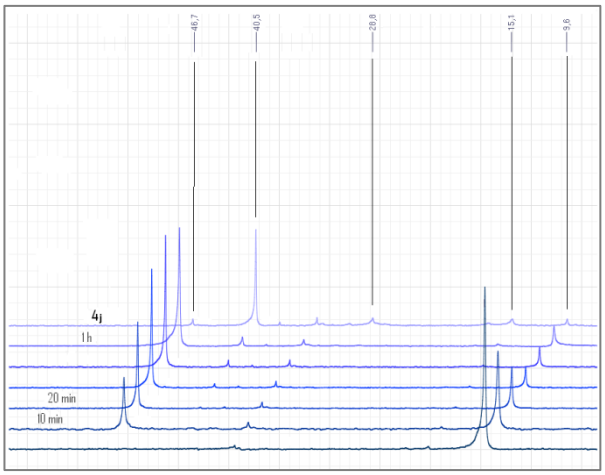
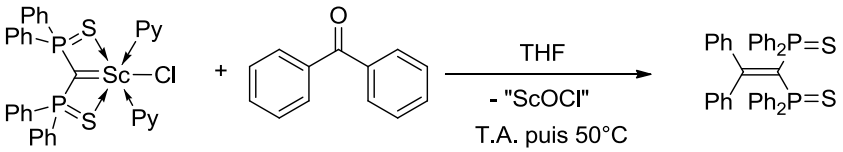


Figure 14 : Suivi RMN ^{31}P de la réaction de couplage entre la benzophénone et le ligand $DPPMS_2$ porté par le complexe **2b** à température ambiante, puis après chauffage pendant 3 jours.

Le rendement isolé étant de 80%, il est possible que la réaction de déprotonation en *ortho* soit une réaction secondaire, mais aucun produit de ce type n'a pu être identifié ou isolé.



2b **6** (8)

Le déplacement de 46 ppm est assez proche de celui observé pour l'intermédiaire de la réaction de couplage utilisant le samarium (équation 3), qui apparaît à 49 ppm. Les exemples présentés en introduction suggèrent que l'addition nucléophile des alkylidènes à la fonction carbonyle est l'étape « facile », tandis que l'élimination du groupement oxo est cinétiquement défavorisée. En effet, une fois la première attaque nucléophile effectuée, d'autres réactions cinétiquement plus favorables se font, qui auraient pu se faire avant l'attaque nucléophile : énolisation, déprotonation en *ortho* sur le phényle. D'autre part, la formation de ces métaloxo est réputée difficile, notamment parce que les premiers métaux de transitions ne supportent pas de liaisons oxo terminales.[14,15] On peut donc raisonnablement attribuer ce pic à un intermédiaire de type oxométalabis-thiophosphinoylcyclohexane analogue à celui isolé avec le samarium et le thulium, qui ne peut évoluer vers le produit final que si l'énergie nécessaire à l'élimination des sels de scandium est fournie.

Pour étayer cette hypothèse, le mécanisme réactionnel a été étudié par une modélisation au niveau DFT de la théorie, en utilisant un potentiel de cœur sur le scandium (lanl2dz) et des bases un peu plus réduites que ce qui a été fait au Chapitre II pour limiter les temps de calculs (6-31G* dans la première sphère de coordination, 3-21G pour les phényles du ligand). Les calculs faits sur le complexe **2b** donnent une

structure optimisée relativement proche des données expérimentales. La réaction se faisant dans le tétrahydrofurane, c'est la forme **2a** qui a été choisie comme modèle. Pour prendre en compte les effets de solvants, des calculs PCM (Polarized Continuum Model)[16,17] ont été effectués, et les corrections à l'entropie nécessaires pour des réactions de type condensation/dissociation en phase condensée ont été apportées en adoptant le modèle proposé par Cooper et Ziegler pour des solvants polaires,[18] et qui consiste à considérer que l'entropie de solvatation des composés est de l'ordre de la moitié de sa valeur en phase gazeuse.

Le profil des énergies libres en solution ainsi calculées sont représentées en **Schéma 27**. Deux états de transitions ont été localisés, figurant pour le premier la formation de la liaison carbone-carbone (**TS1**), pour le second la rupture de la liaison carbone-oxygène (**TS2**).

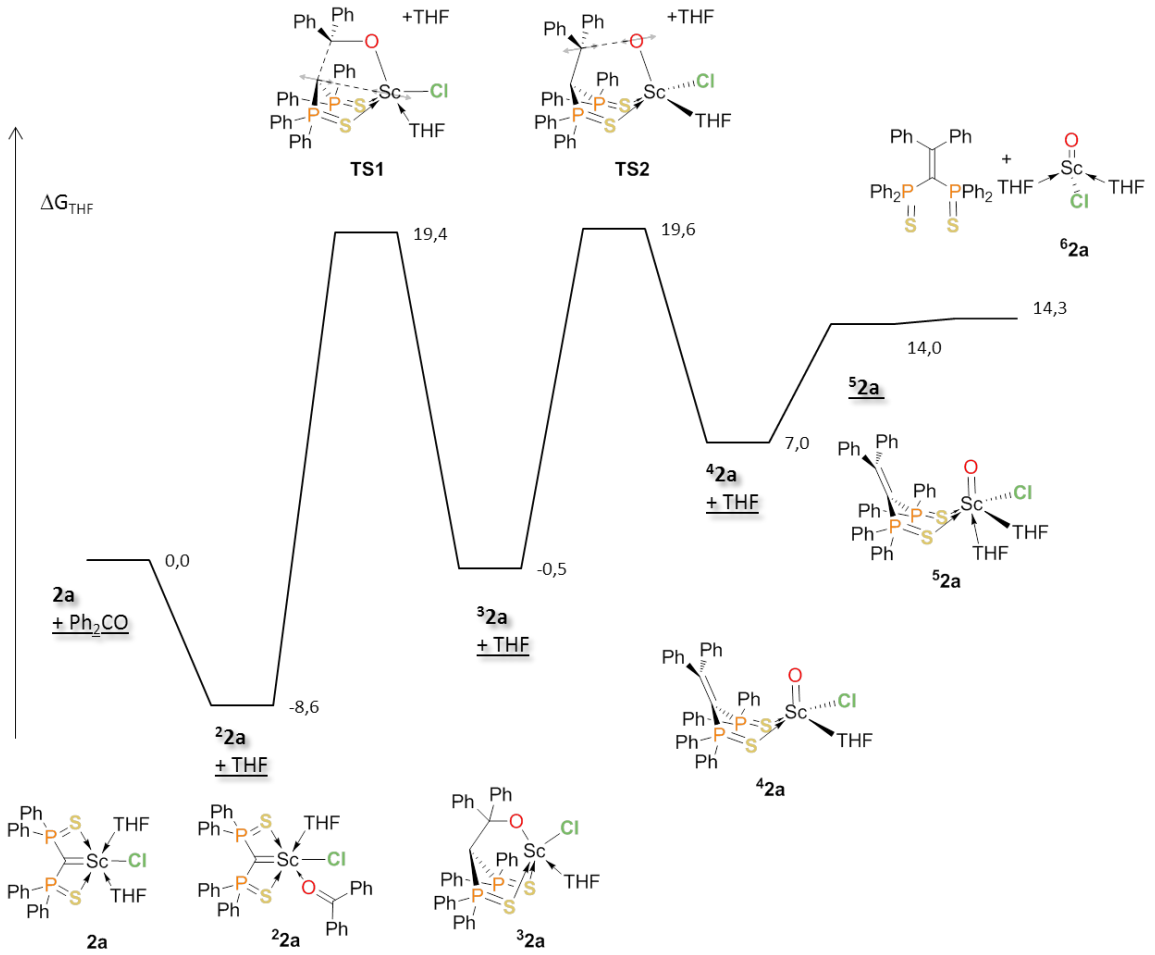


Schéma 27 : Profil énergétique du mécanisme réactionnel de la réaction de métala-Wittig. Les énergies sont données en kcal/mol.

Le premier fait notable est que la réaction telle qu'elle est décrite ici est loin d'être thermodynamiquement favorable, même en prenant en compte le fait que l'utilisation d'une fonctionnelle B3PW91 sous-estime la stabilisation apportée par la coordination d'une molécule de tétrahydrofurane supplémentaire au scandium de **⁴2a** à **⁵2a**. La rupture d'une liaison carbone-oxygène double et d'une interaction carbène-

scandium pour la formation d'une interaction scandium-oxo et d'une double-liaison carbone-carbone est endergonique. Puisque le produit de couplage est observé expérimentalement, c'est donc le fragment scandium-oxo qui ne décrit pas le système réel. Les sels de scandium formés doivent donc être stabilisés en second lieu, par polymérisation par exemple.

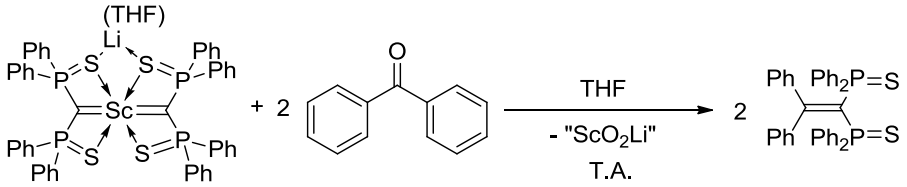
D'autre part, contrairement à ce qui est suggéré par les résultats obtenus avec les complexes de samarium et de thulium, ce n'est pas l'intermédiaire **^{3}2a** présentant une nouvelle liaison carbone-carbone qui est plus stable, mais bien l'adduit benzophénone-scandium **^{2}2a**. Ce dernier est séparé du premier par une barrière de 28 kcal/mol, ce qui est en accord avec les conditions réactionnelles (un chauffage à 60°C nécessaire pour un temps réactionnel d'une journée). L'intermédiaire réactionnel observé serait donc plus probablement cette espèce.

Pour autant qu'une comparaison puisse être faite avec la réaction de Wittig, ce profil énergétique se rapproche de celui des ylures stabilisés, avec une première barrière énergétique importante, puis des intermédiaires réactionnels d'énergie plus élevée que celle du système de départ.[19] La différence notable avec un tel système est l'importance de la barrière énergétique entre les intermédiaires **^{3}2a** et **^{4}2a**.

La première barrière, qui correspond au rapprochement des deux carbones nucléophiles et électrophile, reflète à la fois la stabilité du doublet π porté par le carbone et l'influence de l'encombrement stérique de la cétone : la géométrie à l'état de transition montre des cycles phényles parallèles les uns aux autres et assez proches les uns des autres.

La seconde barrière correspond essentiellement à une augmentation de la charge sur l'atome d'oxygène, en même temps qu'un aplanissement des deux carbones nouvellement liés. Les recouvrements stabilisants entre la paire « libre » et les orbitales σ* des substituants du phosphores sont défavorisés, en même temps que les atomes de soufres sont éloignés du scandium. Cette diminution de la stabilisation de la charge au carbone est une explication plausible de la hauteur de ce dernier état de transition, qui contraste avec la faible barrière usuellement observée pour les réactions de type Wittig sur un ylure stabilisé.[19] Concernant l'augmentation de la charge sur l'oxygène, la présence de sels dans le milieu réactionnel contribuerait sûrement à abaisser cette barrière.

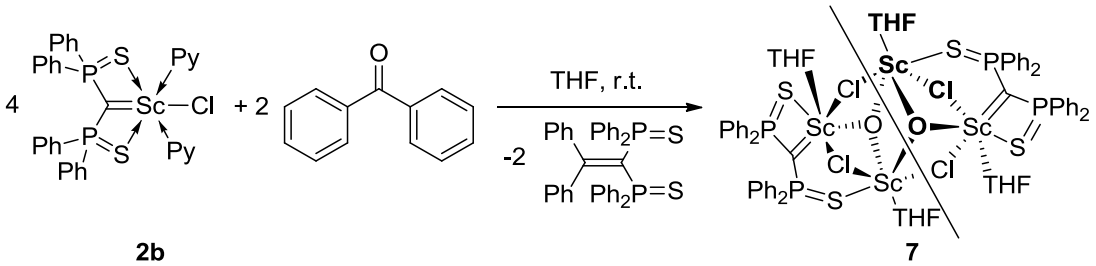
De manière très contrastée, cette même réaction faite sur le complexe **3** dans le toluène est beaucoup plus rapide (équation 9), et aucun intermédiaire n'est observé. Si ce fait va dans le sens d'une assistance par le lithium au niveau du deuxième état de transition, l'absence d'intermédiaire réactionnel est plus surprenante. Il est possible qu'il n'y ait pas coordination de la benzophénone au scandium, mais au lithium, puis que l'attaque nucléophile se fasse avant que le scandium n'intervienne pour assister le lithium dans la stabilisation de la double charge négative portée par le groupement oxo.



(9)

3 **6**

Lorsqu'on ne chauffe pas le milieu réactionnel, la RMN du proton révèle qu'une partie de la benzophénone n'a pas été consommée. Dans ces conditions, des cristaux incolores se forment et croissent en quelques semaines ; ils ont pu être caractérisés par diffraction des rayons X. La structure correspondante est présentée en **Figure 15**. Il s'agit d'un fragment « ScOCl » stabilisé par coordination du chlore et de l'oxygène à un autre atome de scandium, apporté par un équivalent de complexe **2b** ; l'ensemble dimérise pour donner l'espèce **7**, pour laquelle chaque oxo est finalement coordiné à trois atomes de scandium.



(10)

2b **7**

Un demi-équivalent de complexe **2b** est donc consommé pour l'obtention de cette espèce, qui a par la suite été obtenue quantitativement par l'addition d'un demi-équivalent de benzophénone au complexe **2b** (équation 10). La dissolution partielle à chaud de cette espèce montre l'augmentation des signaux à 15 et 25 ppm, qui peuvent ainsi lui être attribués. Cette espèce n'est cependant pas suffisamment soluble pour une caractérisation RMN complète.

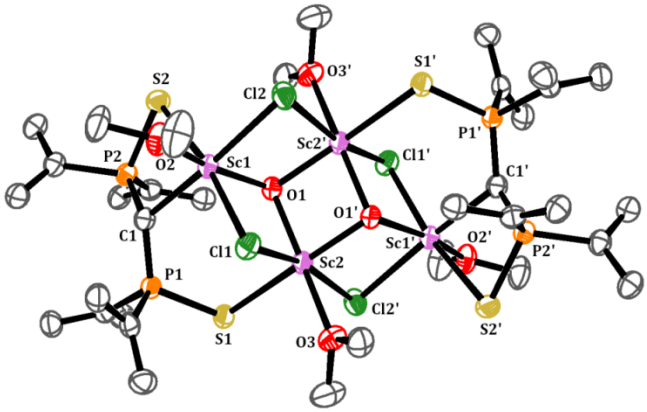
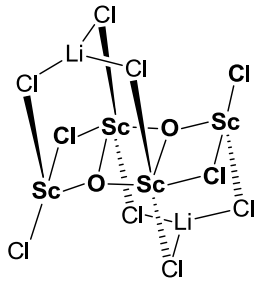


Figure 15 : Vue ORTEP du complexe **7**. Les atomes d'hydrogène, les carbones *meta* et *para* des phényles et les désordres sur les THF ne sont pas représentés. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : **Sc1-C1** 2,221(3), **Sc1-S2** 2,587(1), **Sc2-S1** 2,619(1), **Sc1-Cl1** 2,5718(8), **Sc1-Cl2** 2,621(1), **Sc1-O1** 2,003(2), **Sc1-O2** 2,212(2), **C1-P1** 1,699(3), **C1-P2** 1,688(3), **P1-S1** 2,042(1), **P2-S2** 2,050(1), **C1-Sc1-Cl2** 175,18(7), **S2-Sc1-Cl1** 171,12(3), **O1-Sc1-O2** 159,10(8), **O1-Sc1-Cl1** 81,42(5), **P1-C1-P2** 125,9(2), **P1-C1-Sc1** 124,0(2), **P2-C1-Sc1** 97,2(1). Somme des angles autours de C1 : 347°. **Sc2-Cl1** 2,5523(8), **Sc2-Cl2'** 2,566(1), **Sc2-O1** 2,020(2), **Sc2-O1'** 2,012(2), **Sc2-Sc2'** 3,081(1), **O1-Sc2-O3** 162,65(8), **Cl1-Sc2-Cl2'** 165,12(3), **S1-Sc2-O1'** 161,04(6), **O1-Sc2-O1'** 80,32(8).

Dans cette structure, tous les atomes de scandium sont hexacoordinés. L'environnement des atomes de scandium coordinés par le dianion est assez proche de la symétrie octaédrique, la principale distorsion étant amenée par le ligand oxo pontant qui fait un angle de 81,42(5)° avec le chlore pontant en position *trans* par rapport à l'atome de soufre. Cette distorsion est encore plus importante pour le scandium coordiné par deux fonctions oxo ; l'angle le plus petit est l'angle O1-Sc2-O1' de 80,32(8)°, le plus grand entre deux atomes en position *cis* l'un par rapport à l'autre atteint 113,08(6)° entre les liaisons Sc2-Cl2' et Sc2-O1.

La distance carbone-scandium est comparable à celle observée au sein du complexe de départ **2b** (2,221 (3) et 2,207(3) respectivement) ; en revanche la somme des angles autour du carbone de 347° est relativement loin des 360° observés en **2b**. La coordination d'un atome de soufre sur un autre atome de scandium est responsable de cette distorsion. Il existe assez peu de structures montrant un ligand oxo pontant entre trois atomes de scandium ; les comparaisons sont donc limitées. Dans l'ensemble, le système formé par les atomes de scandium et de chlore est assez proche d'un adduit dimérique de Sc_2OCl_4 et de sels de chlorure de lithium **F** obtenu par décomposition de trichlorure de scandium et isolés par Rabe.[20]

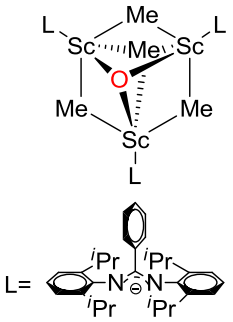


F

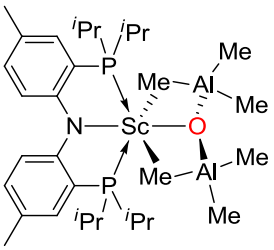
Figure 16 : Représentation du complexe $[(THF)_3Sc_2OCl_5Li(THF)]_2$.[20] Les molécules de solvant qui complètent la sphère de coordination du lithium et du scandium pour l'amener à un environnement hexagonal ne sont pas représentées pour plus de clarté.

Sur ce composé, les liaisons scandium-chlore en position *trans* d'un ligand oxo mesurent 2,61301(8) Å ; celles qui sont en position *trans* d'un autre ligand chlorure sont beaucoup plus courtes, à 2,5606(8) Å, ce qui se compare bien avec la valeur observée en **7** de 2,566(1) Å pour la liaison Sc2-Cl2'. En revanche, ce sont les liaisons en *trans* du dianion qui se rapprochent de la valeur observée avec un oxo en position *trans* dans le complexe de Rabe : la distance Sc1-Cl2 mesure en effet 2,621(1) Å. Ceci peut être vu comme un indice de la forte donation du carbone vers le scandium, malgré la déformation géométrique imposée par la coordination du soufre. Le fait que l'addition d'un équivalent supplémentaire de benzophénone permette la reprise de la réaction de couplage confirme que le complexe **2b** est encore sous-tendu au sein de l'espèce **7**.

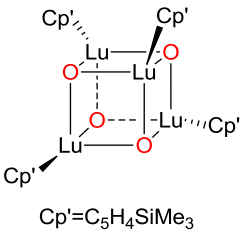
Si les réactions de couplage entre un alkylidène et une fonction carbonyle sont bien connues, les sous-produits sont très rarement isolés et identifiés, notamment dans le cas des terres rares. Il n'existe que peu d'autres exemples dans la littérature,[21,22,23] dont la plupart sont très récents, et développés par Z. Hou[22,23] et D. Mindiola.[21]



Z. Hou, 2011[24]



D. Mindiola, 2008[25]



Z. Hou, 2011[23]

Par rapport à ces systèmes, le dimère **7** se rapproche plus du complexe de Mindiola (2,008(2) Å pour la liaison Sc-O) que de celui de Hou (2,066 Å en moyenne) avec une distance scandium-oxo au sein du fragment stabilisé par le dianion à 2,003(2) Å et à 2,020(2) Å et 2,012(2) pour le scandium coordiné uniquement par des chlorures, des oxo et des molécules de solvant.

I.3 Conclusion

Le complexe **2b** montre un caractère clairement nucléophile du carbone P-C-P dans une réaction de type métala-Wittig avec la benzophénone. La non-observation de processus de déprotonation en position *ortho* des groupements phényles de la benzophénone, avant ou après l'attaque nucléophile, met en évidence le relativement faible encombrement stérique apporté par les groupements thiophosphine. La barrière d'activation élevée pour cette attaque nucléophile est le résultat de la stabilisation de la densité électronique au carbone par les deux phosphores hypervalents, mais également du fort encombrement stérique autour de la fonction carbonyle. Il a également été montré l'importance de phénomènes de polymérisation des sels d'oxo-scandium produits pour la thermodynamique globale de la réaction.

Cette même réaction faite sur des cétones dissymétriques ou des aldéhydes avec un dianion dissymétrique (cf Chapitre IV) pourrait sans doute apporter des sélectivités nouvelles, qu'il serait intéressant d'étudier.

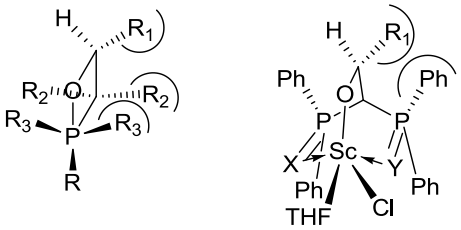


Schéma 28 : Interactions stériques au sein d'un intermédiaire oxaphosphétane dans une réaction de Wittig classique et de l'intermédiaire cyclique de la réaction de métala-Wittig utilisant le ligand $DPPMS_2$.

Dans les réactions de Wittig classiques, la stéréosélectivité est dirigée notamment par les interactions 1,2 et 1,3 au sein de l'intermédiaire oxaphosphéthane ; dans notre cas, cet intermédiaire est bien moins tendu du fait de la chélation du scandium par le ligand, la décoordination du carbone, et la taille relativement importante du scandium par rapport au phosphore de l'ylure autant que la mobilité des ligands au sein de la sphère de coordination. Les seules interactions stériques restantes à ce stade sont les interactions 1,2, qui sont particulièrement importantes étant donné la taille des substituants Ph_2PX (**Schéma 28**).

II Un carbène nucléophile comme ligand ancillaire

La grande réactivité des dianions géminés a incité à les utiliser plus souvent comme réactifs intramoléculaires que comme ligands stabilisateurs au sein de la sphère de coordination d'un centre métallique. Pourtant, il existe un certain nombre d'exemples pour lesquels ce type de ligand est passif vis-à-vis de certaines molécules. Ainsi, dans le cas de l'yttrium, le ligand $DPPM(NTMS)_2$ se montre moins réactif qu'un

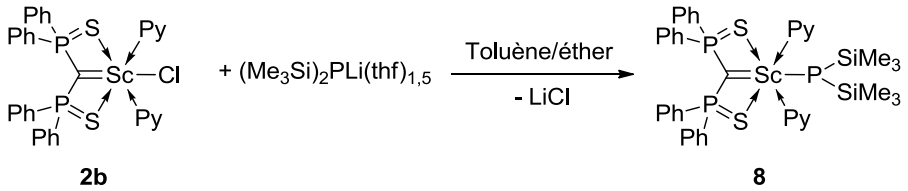
ligand alkyl dans la réaction avec la benzophénone ou avec une diimine.[11] Il est donc possible d'utiliser ce type de ligand comme ligand ancillaire.

Le complexe **2b** est tout désigné pour être une plateforme de départ pour une large famille de complexes : le chlore résiduel est en effet une entrée de choix pour un autre ligand chargé, qui peut être introduit par métathèse de sel.

II.1 Synthèses

II.1.1 *Synthèse d'un complexe porteur d'un phosphure*

Lorsqu'on ajoute du toluène à un mélange de cristaux blanchâtres de bis(triméthylsilyl)phosphure de lithium et de carbène de scandium **2b** dans une stœchiométrie 1:1, une couleur orangée apparaît très rapidement pour virer progressivement au jaune bouton d'or en une heure d'agitation. La précipitation de sels blancs accompagne ce changement de couleur.



(11)

Un suivi en RMN du phosphore montre la disparition du signal du complexe de départ à 9 ppm ainsi que du phosphure de lithium à -298 ppm. L'apparition de deux singulets en RMN, l'un à 8 ppm, l'autre plus large à -175 ppm, intégrant dans un *ratio* 2:1, marque la formation d'un nouveau complexe **8** porteur des ligands $DPPMS_2$ et $P(TMS)_2^-$ (équation 11). On note en particulier l'absence de couplage entre les deux phosphores. La RMN du proton montre deux singulets peu résolus à 0,36 et 0,37 ppm, intégrant dans un *ratio* 2:1 respectivement, qui suggèrent un blocage de la rotation autour des axes P-Si. Un signal large à 9,2 ppm marque aussi la présence de pyridine coordinée. Le rendement RMN est de 90%, le sous-produit principal étant un début d'hydrolyse, mais la grande solubilité du complexe réduit les possibilités de purification. Après filtration des sels, la solution concentrée et laissée trois semaines à 4°C produit des cristaux jaunes de qualité suffisante pour une analyse par diffraction de rayons X. La structure obtenue est représentée en **Figure 17**. Le rendement après cristallisation est de 40%.

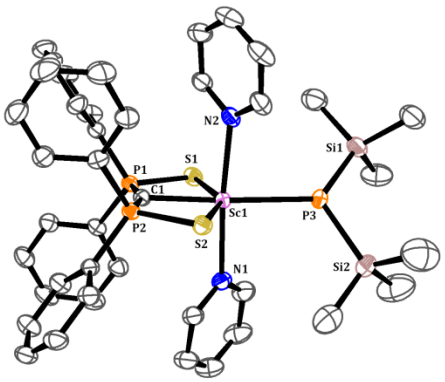


Figure 17 : Vue ORTEP du complexe **8**. Les atomes d'hydrogène et les désordres ne sont pas représentés. Sélection de paramètres structuraux (moyenne sur les deux positions possibles de P3, distances en Å et angles en °) : **Sc1-C1** 2,200(3), **Sc1-S1** 2,6253(8), **Sc1-S2** 2,6261(8), **Sc1-P3** 2,638(3), **Sc1-N1** 2,343(2), **Sc1-N2** 2,349(2), **C1-P1** 1,651(2), **C1-P2** 1,652(2), **P1-S1** 2,0403(10), **P2-S2** 2,0397(9), **P3-Si1** 2,222(3), **P3-Si2** 2,206(3), **C1-Sc1-P3** 173,74(10)-176,9(2), **S1-Sc-S2** 149,85(3), **N1-Sc1-N2** 175,04(8), **Si1-P3-Si2** 109,71(15), **P1-C1-P2** 158,58(17), **P1-C1-Sc1** 100,52(12), **P2-C1-Sc1** 100,89(11). Somme des angles autours de C1 : 359,9.

Cette structure est remarquablement proche de celle du complexe **2b**, avec un même nombre de coordination, un ligand $DPPMS_2$ plan quasi-inchangé, un ligand *trans* dans l'axe CPC à un désordre près (qui situe le phosphore de part et d'autre de l'axe C-Sc, avec un écart maximal de 9°), deux pyridines sur un axe perpendiculaire au plan (C1-S2-P3). Les distances scandium-carbone restent très voisines (écart maximal de 0,04 Å entre la valeur dans le complexe **2b** et les valeurs observées pour le complexe **8**, en prenant en compte les écarts types). Le désordre autour du phosphure peut être mis en relation avec la taille importante du phosphore, qui implique une diminution de la pression stérique. Il est assez difficile d'estimer la nature de l'interaction phosphure-scandium à partir des données cristallographiques de la base de Cambridge. En effet, il n'existe à notre connaissance que deux complexes présentant une liaison scandium-phosphure terminal, qui ont été utilisés comme catalyseur de polymérisation des lactides, et n'ont pas été caractérisés structurellement.[26] (**Figure 18**,**a**) On peut cependant comparer aux liaisons Sc-P obtenues par Mindiola[27] sur deux phosphinidènes, l'un pontant entre deux atomes de scandium et présentant certaines caractéristiques d'une délocalisation d'une paire libre du phosphore, l'autre entre un atome de scandium et un atome de lithium (**Figure 18**, **b** et **c**). Ces distances P-Sc sont toutes plus courtes qu'au sein du complexe **8** (2,33 Å et 2,55 Å contre 2,638(3) en **8**), comme on peut s'y attendre à la vue de l'importante charge portée par le phosphore.

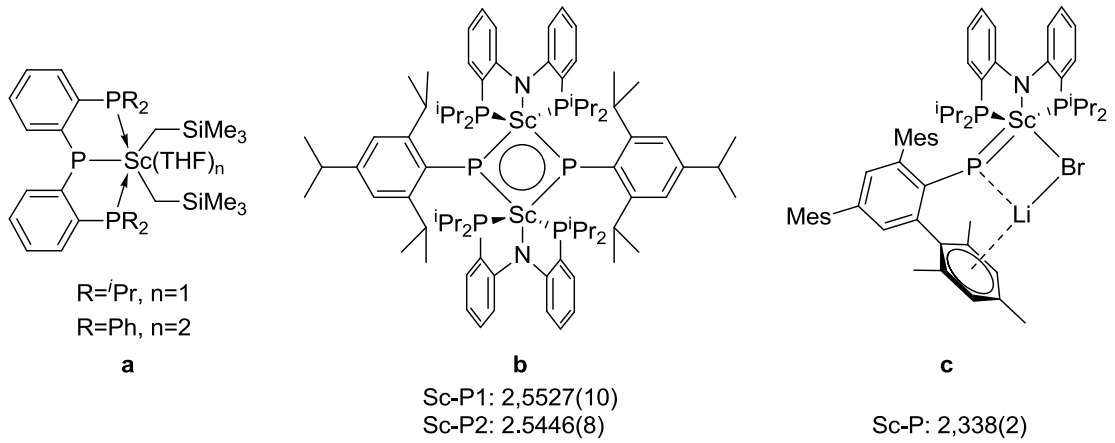


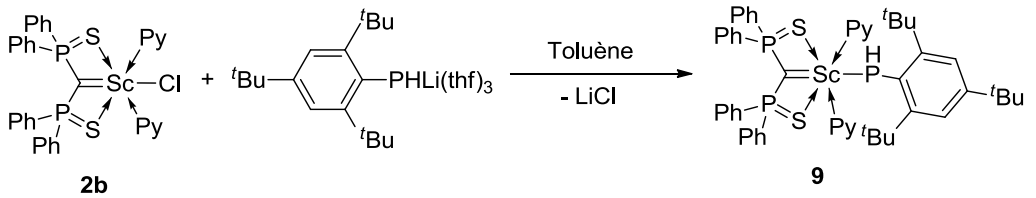
Figure 18 : Liaisons scandium-phosphure ou phosphinidure reportées dans la littérature et les longueurs de liaisons mesurées par diffraction de rayons X.

On peut également comparer à la moyenne des longueurs de liaisons scandium-phosphore reportées, toutes natures confondues (2,75 Å). L'interaction scandium-phosphore dans le complexe **8** ne donne donc pas une liaison scandium-phosphore particulièrement courte, ce qui suggère une interaction de qualité moyenne. Il paraît alors naturel que l'interaction scandium-carbène reste structurellement inchangée en première approche.

Devant ces résultats encourageants quant à la stabilité de complexes carbéniques de scandium porteurs d'un ligand phosphure, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'un complexe phosphure primaire, en vue d'évaluer le potentiel de notre ligand en matière de stabilisation de phosphinidènes.

Lorsqu'un équivalent de supermésitylphénylphosphure de lithium (noté Mes*PHLi) est ajouté à une suspension du complexe **2b** dans le toluène, l'apparition d'une coloration rouge orangée intense au contact des cristaux de **2b** s'accompagne de la formation d'un précipité de sels de lithium. Après une heure d'agitation, la RMN du phosphore montre un singulet à 7,83 ppm dont l'intégration est deux fois supérieure à celle d'un doublet large à -39 ppm, ce qui est cohérent avec la structure **9** en équation 12. Les produits de départ ne sont plus visibles à 9,2 ppm pour **2b** et -126,4 ppm pour le composé lithié Mes*PHLi. Une expérience de découplage du proton montre que le doublet large correspond à un phosphore couplé à un proton avec une constante $^1J_{PH}$ de 196 Hz. Cette constante se retrouve dans le spectre RMN du proton, avec un doublet à 3,99 ppm, intégrant pour un proton vis-à-vis des signaux clairement identifiables : les deux singulets des groupements tert-butyle à 1,83 ppm (18 protons) et 1,39 ppm (9 protons), et le massif des protons aromatiques du ligand $DPPMS_2$ en position *meta* à 7,33 ppm (8 protons). On voit également les protons *meta* du groupement supermésityle à 7,29 ppm, comme confirmé par une expérience HSQC. Le fort déblindage de deux équivalents de pyridine avec des protons *ortho* à 9,17 ppm révèle ici encore une solvatation du scandium. Le nouveau déplacement phosphore du phosphure laisse penser qu'il y a eu coordination du phosphure au scandium, la faible

modification du déplacement du dianion suggère également que l'interaction carbone-scandium est encore présente.



(12)

Cependant, lorsque le produit une fois isolé à l'état solide (avec un rendement de 62%) et remis en solution est laissé à température ambiante pendant vingt-quatre heures, il apparaît un mélange de produits, avec notamment un nouveau doublet large à 59,8 ppm et une constante de couplage $^1J_{PH}$ de 198 Hz, ainsi qu'un multiplet large à -64,8 ppm. L'application d'un découplage proton montre que des protons sont impliqués dans cette figure de couplage. Le signal du ligand $DPMMS_2$ est désormais dédoublé, avec un nouveau signal à 6,7 ppm. D'autre part, les intégrations pour les nouvelles espèces ne correspondent plus à la proportion initiale entre dianion et phosphure dans l'espèce **9**. Cette dernière est donc assez peu stable, ce qui laisse penser que l'encombrement du phosphure n'est pas assez important pour notre système. Des tentatives de synthèses du complexe **9** à partir du complexe **2a** afin d'augmenter l'encombrement dans un deuxième temps par l'addition de lutidine en lieu et place de la pyridine n'ont pas porté leurs fruits ; au contraire, les signaux phosphures entre -46 ppm et -80 ppm se multiplient, suggérant des phénomènes de dimérisation lors du traitement préliminaire à l'addition de la lutidine.

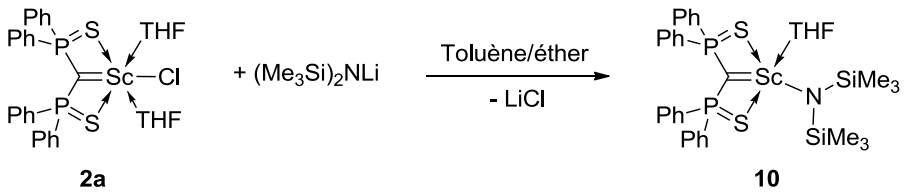
Lors de tentatives pour aller directement au phosphinidène, l'addition de bases fortes au milieu réactionnel de synthèse de l'espèce **9** a provoqué, entre autre, la désulfuration du ligand ; cet aspect sera développé au chapitre suivant.

Il est postulé que les phosphures de lanthanides sont des intermédiaires dans les catalyses d'hydrophosphination des alcènes,[28] d'addition des phosphines primaires ou secondaires aux carbodiimides,[29] de polymérisation radicalaire de l'éthylène,[30] et des précurseur de complexe cationiques.[31] Bien que le complexe postulé **9** n'ait pu être complètement caractérisé, on peut envisager de l'utiliser *in situ* pour les réactions énoncées ci-dessus.

II.1.2 *Synthèse d'un complexe porteur d'un amidure*

Lorsqu'un équivalent de bis(triméthylsilyl)amidure de lithium est ajouté à une solution du complexe **2a** dans un mélange éther-toluène, la coloration jaune très pâle de la solution initiale s'intensifie légèrement, pour s'atténuer ensuite. L'apparition de chlorure de lithium marque la formation du produit **10** (équation 13). Le produit est isolé par extraction au pentane. La RMN du phosphore révèle un déplacement du signal caractéristique de **2a** de 9 ppm à 10 ppm. La RMN du proton dans le THF deutéré montre un singulet à 0,46 ppm, attribué aux groupements triméthylsilyles de

l'amidure, et dont la résolution contraste avec les pics larges obtenus pour le phosphure **9**. Une molécule de THF coordinée est également visible, à 1,26 ppm et 4,08 ppm. Les protons aromatiques du ligand $DPPMS_2$ apparaissent quant à eux sous forme de bosses larges à 8,14 ppm et 6,89 ppm, ce qui suggère une coordination dynamique de ce ligand. Une RMN faite à 7°C montre une séparation de ces aromatiques en deux groupes, ce qui confirme cette hypothèse. Par ailleurs, la RMN du carbone montre un triplet à 71,6 ppm, avec une constante de couplage carbone-phosphore de 71 Hz, attribué au carbone dianionique P-C-P. Ce type de signal a été observé sur les complexes de zirconium $[(DPPMS_2)ZrCl_2(Py)_2]$ **B** (97,0 ppm), $[(DPPMS_2)ZrCp_2]$ **A** (32,8 ppm) et $[(DPPMS_2)ZrCl(\mu^2\text{-}Cl)(THF)]_2$ **C** (100,8 ppm), contrairement au cas du dianion **1** lui-même et des complexes de lanthanides ou des autres complexes de scandium.



(13)

Le refroidissement d'une solution saturée du produit **10** dans le pentane à -30°C donne en une semaine des cristaux incolores de qualité suffisante pour une caractérisation par diffraction de rayons X. La structure est montrée en **Figure 19**, et est cohérente avec les observations en solution. Le premier aspect nouveau sur cette structure est la géométrie pyramidale du carbone dianionique (la somme des angles autour du carbone est de 321°), le nombre de coordination réduit à 5 au lieu de 6, et l'absence de ligand en position *trans* du carbone dianionique. Les atomes de carbone, d'oxygène et d'azote occupent un même plan, avec une somme des angles autour du scandium de 358°.

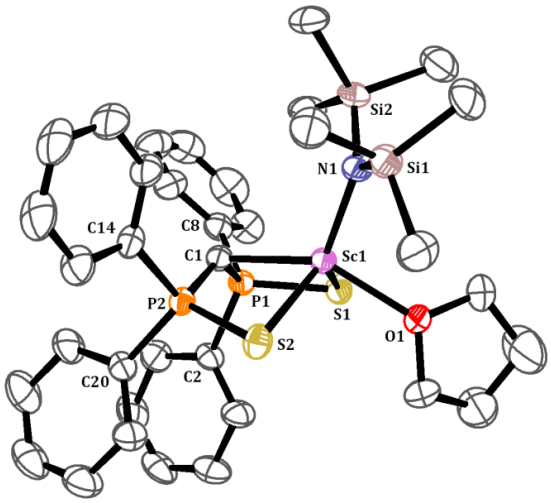


Figure 19 : Vue ORTEP du complexe **10**. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : **Sc1-C1** 2,247(2), **Sc1-S1** 2,5719(6), **Sc1-S2** 2,5792(6), **Sc1-O1** 2,191(1), **Sc1-N1** 2,057(2), **C1-P1** 1,676(2), **C1-P2** 1,681(2), **P1-S1** 2,0504(6), **P2-S2** 2,0525(6), **N1-Si1** 1,735(2), **N2-Si2** 1,735(2), **C1-Sc1-N1** 114,21(6), **S1-Sc1-S2** 122.75(2), **Si1-N1-Si2** 118,3(1), **P1-C1-P2** 130,4(1), **P1-C1-Sc1** 96,10(7), **P2-C1-Sc1** 95,04(7). Somme des angles autours de C1 : 321,9°.

L'amidure également est plan (359° pour la somme des angles autour de l'azote), avec une distance au scandium plus courte que la moyenne des distances entre un amidure non cyclique et un scandium (2,057(2) contre 2,17 Å en moyenne). Les distances Sc-N et Si-N de 2.057(2) Å et 1,735(2) Å respectivement sont assez proches de ce qui a été observé sur le complexe $Sc(NTMS_2)_3$[32] en phase solide (2,047(6) Å et 1,715(8) Å) ; en revanche, l'angle Si-N-Si est plus petit de 10° (de 128(2)° pour $Sc(NTMS_2)_3$ à 118,3(1)° en **10**). L'évolution de cet angle a été relié à celle de la pression stérique supportée par le ligand.[33] D'autre part, les interactions dans ce type de complexe sont réputées à caractère peu covalent.[34]

La distance scandium-carbone est légèrement plus grande que dans les complexes **2b** et **8** (2, 247(2) Å contre 2,207(3) Å), tandis que les distances scandium-soufre sont raccourcies (2,5719(6) Å et 2,5792(6) Å contre 2,621(1) Å et 2,618(1) Å). Ces données suggèrent une interaction relativement forte entre le scandium et l'amidure, contrairement au carbone du ligand $DPPMS_2$ qui semble interagir moins efficacement que dans les complexes **2b** et **8** ; l'interaction avec les soufres semble, elle, intensifiée. Il semble y avoir une compétition entre les coordinations de l'amidure et du carbone, comparativement au phosphure. Pour discuter de cette hypothèse, l'analyse des interactions au sein de ces complexes a été effectuée à l'aide du modèle NBO. Les résultats sont présentés ci-dessous.

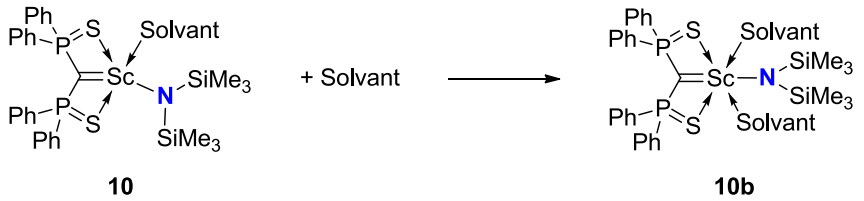
II.2 Facteurs influençant la géométrie du complexe et caractère carbénique des interactions carbone-scandium

Si dans l'espèce **8**, le carbone a la géométrie nécessaire à l'établissement de deux interactions de symétrie σ et π avec le scandium, ce n'est plus le cas pour l'espèce **10**. La méthode utilisée au Chapitre II a donc été étendue aux complexes **8** et **10** pour évaluer le caractère multiple de l'interaction métal-carbone et comprendre l'origine de cette évolution de géométrie : le changement du nombre de coordination est-t-il une cause ou une conséquence de ce changement de géométrie du complexe et de conformation du carbone ? Quelle est l'influence de la nature du co-ligand sur la donation carbone-scandium?

II.2.1 *Thermodynamique du changement de géométrie*

Considérons tout d'abord la question suivante : la nature du solvant a-t-elle une influence sur le changement du nombre de coordination du centre métallique et de conformation du ligand $DPPMS_2$?

Pour cela, les valeurs thermodynamiques pour les réactions de solvatation et changement de conformation du ligand $DPPMS_2$ du complexe **10** et de son homologue porteur d'une pyridine (équation 14) ont été calculées dans le toluène, en utilisant le même modèle PCM que précédemment et les mêmes approximations, adaptées aux solvants non polaires, pour l'évaluation de l'énergie libre en phase condensée. La structure calculée pour **10** est en bon accord avec les données expérimentales, avec un écart dans les longueurs de liaison inférieur à 0,03 Å, à 4°dans les angles ; le modèle a donc été étendu au composé **10b**, et aux analogues solvatés par de la pyridine. Une comparaison des valeurs géométriques entre toutes ces structures est donnée en **Tableau 2**. Les résultats thermodynamiques sont présentés en équation 14.



(14)

10 **10b**

Solvant=THF: ΔE= -2,1 kcal/mol, ΔG_l= 2,6 kcal/mol
Solvant=Py : ΔE= -2,1 kcal/mol, ΔG_l= 2,7 kcal/mol

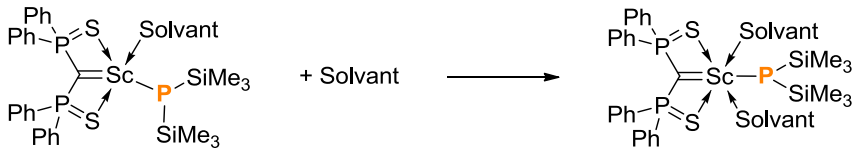
Le très faible écart entre les données thermodynamiques obtenues pour l'un ou l'autre des solvants permet de conclure que la nature du solvant n'est pas déterminante dans cet équilibre.

La valeur positive de l'énergie libre dans les deux cas privilégie la forme **10** sur la forme **10b** ; il est à noter que cette dernière n'a pas pu être isolée.

Considérons maintenant la transformation analogue avec un phosphure (équation 15). La géométrie optimisée du complexe **8** est en très bon accord avec les

données expérimentales, avec des écarts inférieurs à 0,03 Å dans les distances et à 3° dans les angles (**Tableau 2**). La géométrie optimisée de l'espèce **8b**, pour laquelle le carbone PCP est courbé et la coordinance de 5, montre par rapport à l'espèce **8** une élongation de la distance Sc-P de 0,07 Å, supérieure à l'erreur entre les données expérimentales et la structure calculée. Les autres longueurs ne sont pas notablement changées ; en revanche, l'angle C-Sc-P chute de 60° et l'angle PCP de 14°. Les angles Si-P-Si et S-Sc-S restent inchangés.

Les valeurs thermodynamique sont cette fois favorables à la forme **8** pour laquelle le phosphure est en position *trans* du carbène.

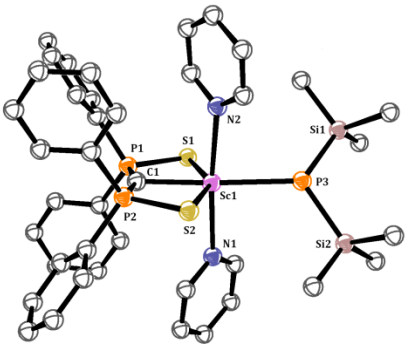


8b **8** (15)

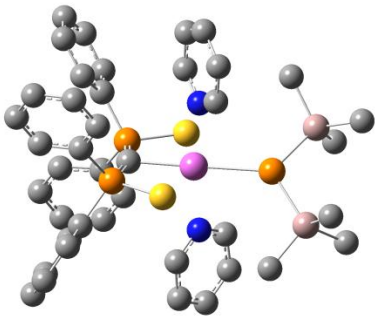
Solvant=Py: ΔE= -8,0 kcal/mol, ΔG_I= -3,4 kcal/mol

La comparaison de ces deux situations montre clairement l'influence de la nature du ligand silylé sur la thermodynamique de cette transformation ; il semblerait que la présence d'un amidure dans la sphère de coordination du métal provoque la diminution de l'angle C-Sc-N et la décoordination d'une molécule de solvant.

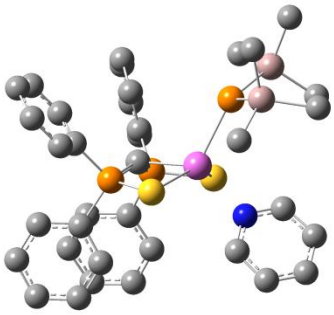
Essayons désormais de décrire le processus responsable de cette influence : est-ce une donation plus importante de l'amidure vers le scandium qui perturbe la donation du carbone ? La nature de l'interaction entre scandium et carbone est-elle fondamentalement changée ? Des calculs NBO sont utilisés pour répondre à cette question.



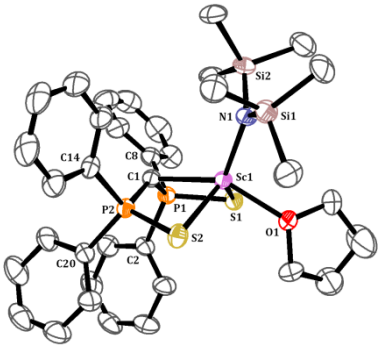
8_{RX}



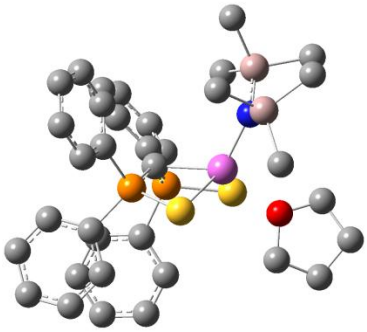
8



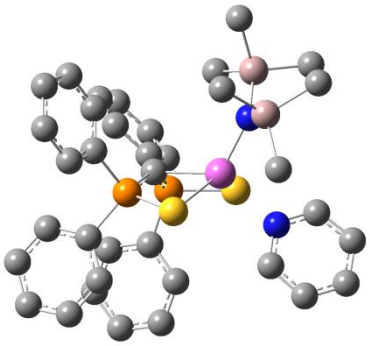
8b



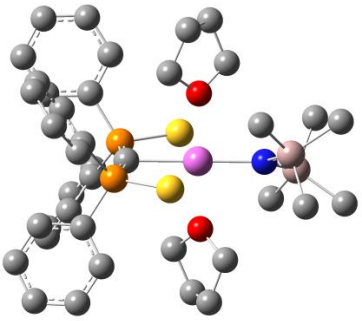
10_{RX}



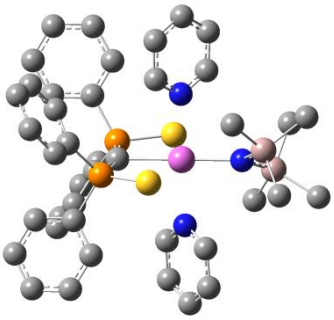
10_{THF}



10_{Py}



$10b_{THF}$



$10b_{Py}$

	8_{RX}	8	8b	10_{RX}	10_{THF}	10_{Py}	$10b_{THF}$	$10b_{Py}$
ScC	2,200(3)	2,211	2,183	2,247(2)	2,249	2,234	2,292	2,283
ScE	2,638(3)	2,653	2,560	2,057(2)	2,041	2,043	2,126	2,132
ScS_1	2,6253(8)	2,620	2,575	2,5719(5)	2,573	2,595	2,648	2,641
CP_1	1,651(2)	1,668	1,680	1,676(2)	1,670	1,686	1,662	1,662
P_1S_1	2,0403(10)	2,062	2.071	2,0504(6)	2,076	2,064	2,061	2,063
ESi_1	2,222(3)	2,234	2,243	1,735(2)	1,760	1,758	1,754	1,754
CScE	176,9(2)	178,4	116,9	114,21(6)	118,6	121,1	179,9	176,8
P_1CP_2	158,58(17)	159,2	143,1	130,4(1)	133,0	135,9	159,6	159,6
Σ(C)	359,9	359,9	339,7	321,9	324,5	329,4	359,9	359 ,9
S_1ScS_2	149,85(3)	151,1	140,7	122,75(2)	126,2	133,0	147,7	148,1
Si_1ESi_2	109,71(15)	107,8	108,1	118,3(1)	118,3	118,1	115,3	115,3

Tableau 2 : Géométries optimisées des complexes étudiés et comparaison avec les structures obtenues par diffraction des rayons X. Les distances sont données en Å et les angles en °.

II.2.2 *Analyse NBO*

L'objectif est ici de comparer les interactions de donation et d'hyperconjugaison entre les complexes **8** et **10**. En appliquant les perturbations les unes après les autres, c'est-à-dire en modifiant le ligand silylé puis en courbant le système, il sera plus aisé d'associer l'évolution d'un paramètre à une transformation. Considérons donc le complexe **10b$_{Py}$**, qui correspond à l'espèce isostructurale à **8** mais pour laquelle un amidure a été substitué au phosphure. La géométrie optimisée est donnée dans le **Tableau 2**.

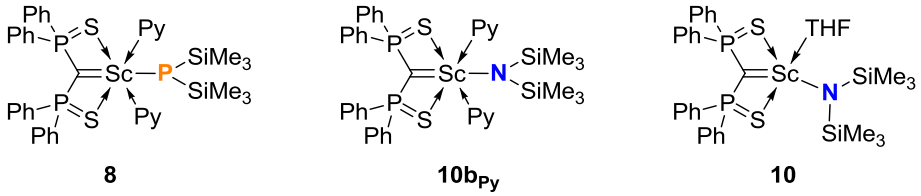


Figure 20 : Représentations des espèces utilisées pour cette étude.

La géométrie de l'espèce **10b$_{Py}$** est relativement proche de la structure **8** en ce qui concerne le ligand DPPMS$_2$. Les différences les plus remarquables sont apportées par le rayon ionique réduit de l'azote comparé au phosphore. Le carbone PCP en **10b$_{Py}$** est plan, avec une somme des angles autour du carbone de 359,9°. La distance au scandium de 2,28 Å est tout de même plus longue que ce qui est vu en **8** (2,200(3) Å, soit 0,08 Å en plus) mais dans la marge d'erreur de ce qui est vu en **10** (2,247(2) Å). La longueur de la liaison carbone-scandium est donc reliée à la nature du ligand en *trans* plus qu'à sa position dans la sphère de coordination ou qu'à la conformation du carbone.

De manière générale, de **10** à **10b$_{Py}$**, les longueurs de liaison au sein du ligand sont inchangées ; en revanche, les distances Sc-N et Sc-S augmentent de 0,07 Å (2,131 Å contre 2,057(2) Å en **10**) et 0,06 Å (2,641 contre 2,5719(5) Å) respectivement. L'angle C-Sc-N est presque plat en **10b$_{Py}$**, avec 177°, soit 62° de plus qu'en **10**. Du fait de l'aplanissement du ligand DPPMS$_2$, l'angle S-Sc-S est également augmenté de 25° par rapport à **10**. L'azote reste dans un environnement plan (la somme des angles autour de l'azote est de 360°). Le plan (Si-N-Si) forme cependant un angle de 35° avec le plan (P-C-P). La courbure semble donc affecter principalement les interactions azote-scandium et soufre-scandium, en plus de la conformation du ligand DPPMS$_2$ qui ne change pas significativement les interactions d'hyperconjugaison à en juger d'après l'évolution des longueurs de liaison au sein de ce ligand. Pour conclure sur ce dernier point, il nous faut cependant reprendre la description NBO et quantifier les évolutions de ce type d'interactions.

Les résultats de l'analyse NBO de ces trois composés est donnée en **Figure 21** page suivante.

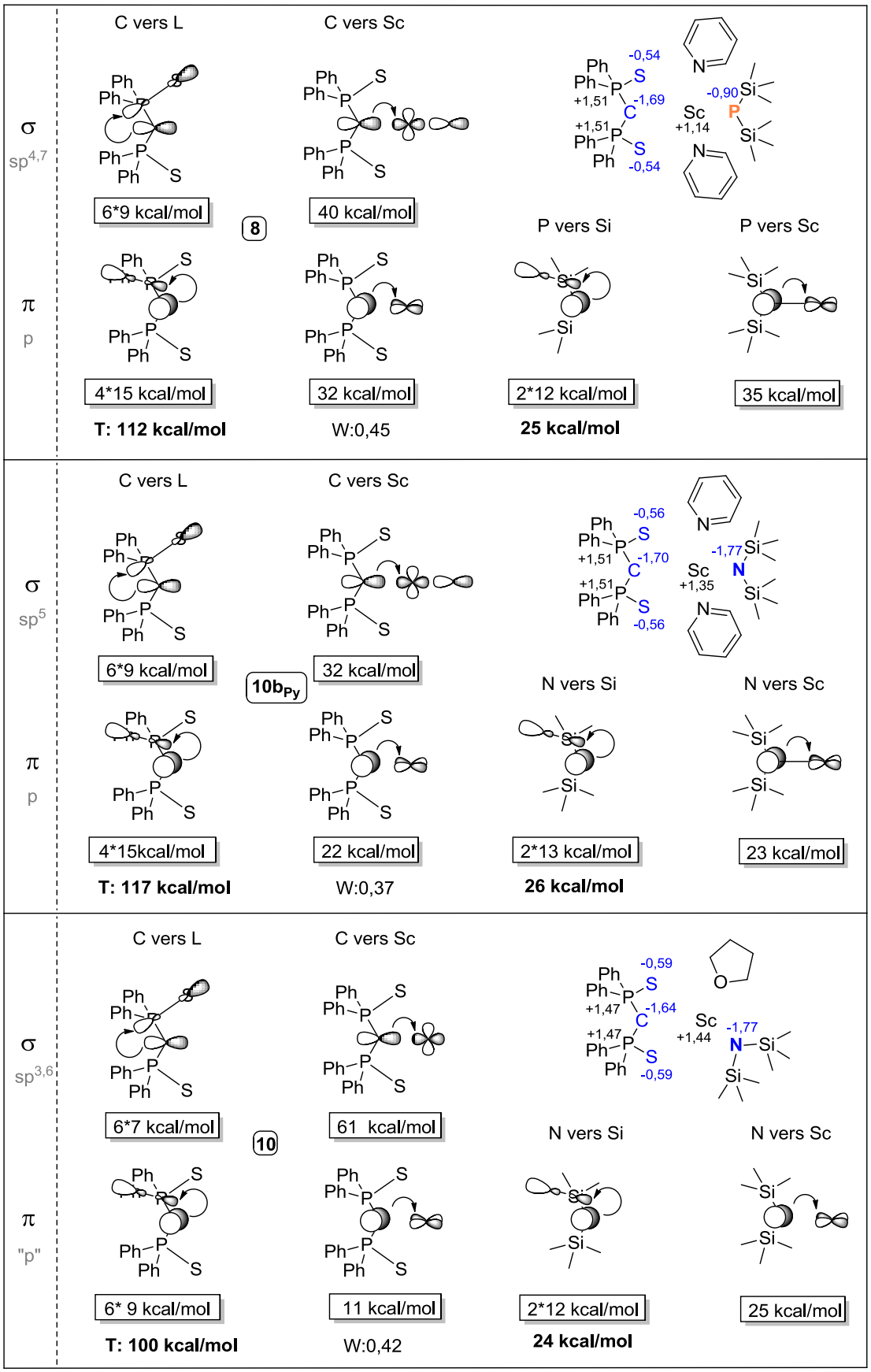


Figure 21 : Analyse NBO des complexes **8**, **10b$_{Py}$** et **10**. W : indice de Wiberg pour la liaison C-Sc, **T** : somme des énergies de stabilisation par le ligand..

Nous allons tout d'abord nous intéresser à l'évolution de la distribution de charges en changeant le phosphure pour l'amidure, puis en modifiant les angles C-Sc-N et P-C-P, pour dans un second temps considérer l'évolution des interactions au second ordre au sein de ces espèces au cours de ces mêmes transformations. Si les propriétés ou les interactions qui ont été affectées dans le changement du phosphure en amidure sont également modifiées, dans le sens d'une régulation, lors de l'application du changement de conformation du carbène, alors un lien de cause à effet pourra être postulé.

Considérant les charges partielles NBO, la première évidence est l'augmentation de la charge portée par le ligand silylé passant du phosphure à l'amidure, en raison de la différence d'électronégativité entre ces deux espèces. La charge portée par l'azote de -1,77 e est proche de -2 e, et plus importante que celle portée par le carbone (-1,70 e). Cette dernière est à peine affectée par la substitution phosphore-azote, et c'est principalement le scandium qui voit sa charge augmentée de +1,14 e à +1,35 e. La substitution du phosphore par l'azote de **8** à **10b**$_{\mathbf{Py}}$ augmente le caractère ionique de l'interaction scandium-ligand silylés, ou du moins sa polarité.

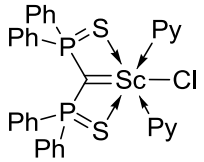
La modification de la conformation du carbone en revanche diminue sa charge ainsi que celle des phosphores adjacents, et augmente celle des soufres ; elle laisse l'amidure inchangé. La charge portée par le scandium est légèrement augmentée (+ 0,09 e de **10b**$_{\mathbf{Py}}$ à **10**, contre +0,21 e de **8** à **10b**$_{\mathbf{Py}}$). Ceci résulte globalement en une augmentation de la polarité de l'interaction carbone-scandium par modification de la conformation du carbone.

L'analyse des interactions de second ordre montre de faibles variations de la stabilisation globale de la charge au carbone par hyperconjugaison sur le ligand dans la substitution phosphore-azote, avec 5 kcal/mol d'écart entre **8** et **10b**$_{\mathbf{Py}}$. En revanche, cette substitution diminue très fortement les interactions de donation vers le métal dans les deux symétries σ et π, qui chutent de 8 kcal/mol et 10 kcal/mol respectivement, soit une diminution de 20% et 30% respectivement. De même, considérant les interactions au sein du ligand silylé, la donation vers les orbitales antiliantes Si-CH_3 est équivalente pour le phosphure et l'amidure, du fait d'un équilibre entre la diminution du recouvrement de la paire libre et des orbitales σ*(Si-C) en allant de l'amidure au phosphure (écart de 0,01), et une diminution de l'écart énergétique entre ces deux mêmes orbitales. En revanche, l'interaction avec le métal est réduite de 12 kcal/mol dans cet échange. Ceci s'explique par un écart énergétique deux fois plus important entre la paire p libre de l'amidure et l'orbitale d du scandium vacante que dans le cas du phosphure, pour un recouvrement à peine plus faible (0,070 contre 0,068 respectivement). La substitution phosphore-azote diminue ainsi l'intensité de toutes les interactions stabilisantes faisant intervenir le scandium. L'indice de Wiberg pour la liaison C-Sc passe ainsi de 0,45 en **8** à 0,37 en **10b**$_{\mathbf{Py}}$.

Considérons désormais l'évolution de ces interactions lors de la modification des angles C-Sc-N et P-C-P. De **10b**$_{\mathbf{Py}}$ à **10**, les interactions de stabilisation au sein du

ligand diminuent globalement de 17 kcal/mol, soit 15%, malgré un nombre plus important de recouvrements possibles entre la paire « p » et les orbitales antiliantes des substituants du phosphore introduites par le mélange des symétries σ et π. Ces recouvrements sont cependant moins « efficaces », la planéité du système SPCPS étant rompue. La donation π vers le métal est désormais du même ordre de grandeur que ces interactions d'hyperconjugaison, et la donation σ est presque doublée, passant de 32 kcal/mol à 62 kcal/mol. L'indice de Wiberg s'en ressent, il augmente et se rapproche de sa valeur en **8**. Du point de vue du ligand silylé, le changement de conformation du carbone est quasi-indifférent.

Il semblerait que la déformation du carbone soit un moyen de s'accommoder d'une augmentation de la polarité des interactions au sein du complexe. Globalement, la tétragonalisation du carbone en **10** permet de récupérer le niveau de stabilisation par donation vers le métal présent en **8** (72 kcal/mol au total dans les deux cas) mais en concentrant cette interaction dans le système σ, et ce malgré la perte importante de stabilisation par les substituants du phosphore que cela engendre. La perte de stabilisation du système π dans son ensemble dans la transformation de **8** en **10** (28 kcal/mol environ, soit 28%) est compensée par l'augmentation de la donation σ vers le métal, qui est de 29 kcal/mol. Enfin, la stabilisation de symétrie π vers le métal est désormais du même ordre de grandeur que n'importe quelle autre interaction de stabilisation : le caractère multiple de l'interaction carbone-scandium n'existe plus en **10**, comme il pouvait être supposé à partir de la géométrie du carbone.



2b

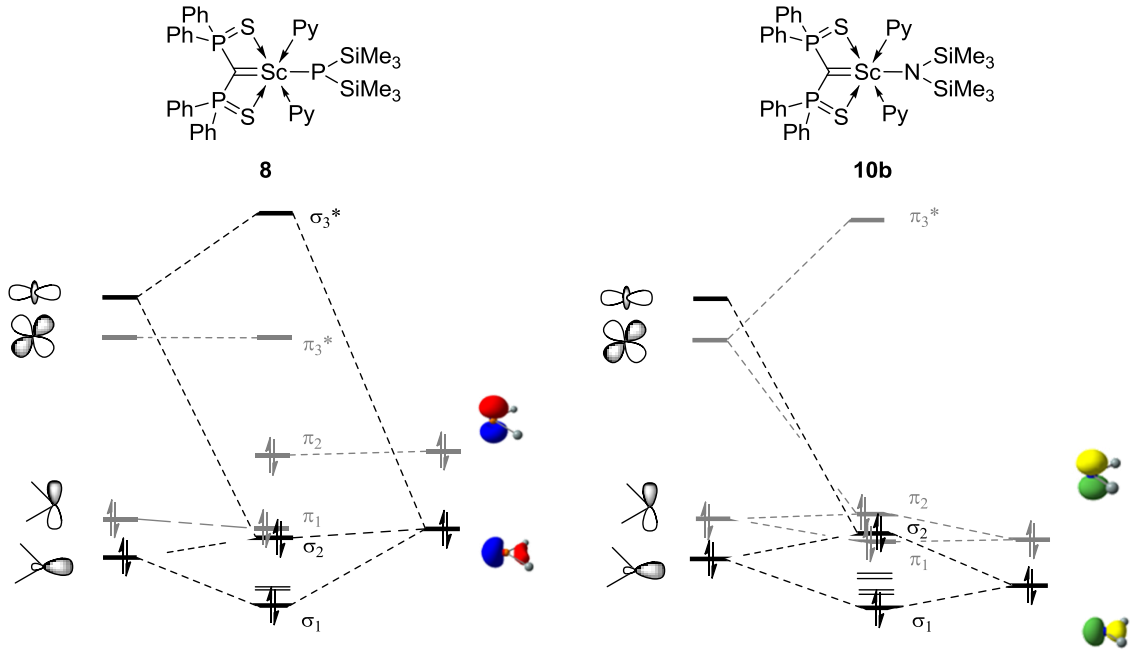
Un autre fait remarquable est la similarité entre les donations vers le scandium de la paire libre du phosphore et du doublet de symétrie π du carbone. Par rapport au complexe **2b**, étudié en Chapitre I. II.2.2, on a également perdu 14 kcal/mol en interaction σ carbone-scandium, et 8 kcal/mol en interaction π dans le complexe **8**, qui, dans cette série, présente le plus de caractéristiques d'une interaction carbone-scandium double. Un examen du diagramme orbitalaire peut aider à la rationalisation de ce fait.

II.2.3 *Diagrammes orbitalaires*

II.2.3.a Effet de la substitution phosphore- azote

Les orbitales moléculaires des espèces **8** et **10b** sont représentées en **Figure 22**. Contrairement à ce qui a été observé dans le cas de tous les autres complexes, l'orbitale haute occupée du complexe **8** est principalement développée sur le phosphore. Elle est de symétrie π et présente un recouvrement faible liant avec une

orbitale du scandium de symétrie adaptée. L'interaction carbone-scandium de symétrie π est représentée par la deuxième orbitale haute occupée ; le recouvrement entre le scandium et son ligand est meilleur, comme on peut le voir en **Figure 22**.

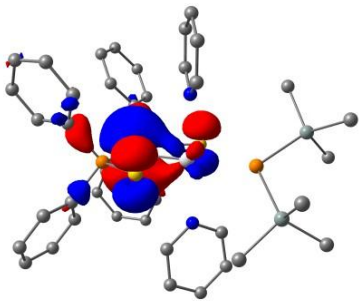


8		10b$_{Py}$	
σ	π	σ	π
HOMO-2	HOMO	HOMO-1	HOMO
HOMO-5	HOMO-1	HOMO-6	HOMO-2

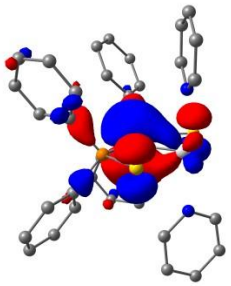
Figure 22 : Diagramme d'interaction entre les orbitales frontières des fragments dianion, scandium, et phospure ou amidure pour les complexes **8** et **10b**, et surfaces d'isodensité de leurs orbitales frontières hautes occupées pour une valeur de 0,043 e.A^{-3}. Les énergies relatives entre les orbitales fragments et les orbitales moléculaires sont estimées à partir de l'allure des orbitales moléculaires. Les écarts énergétiques au sein d'un même fragment sont respectés, sauf entre la HO et la BV.

Sur ces deux orbitales de symétrie π, aucun développement de la fonction d'onde sur le ligand en *trans* n'est trouvé. Ceci est en partie dû à la torsion du plan moyen Si-P-Si, qui ne permet qu'un recouvrement partiel avec l'orbitale d adaptée à l'interaction π Sc-C. L'orbitale HOMO-1 est par ailleurs très proche de l'orbitale fragment correspondante représentée en **Figure 23**. On aurait ainsi un mélange des

paires π du phosphore et du carbone défavorisé par deux facteurs : une symétrie non adaptée et un écart énergétique important entre ces deux orbitales frontières.



8, HOMO-1



$DPPMS_2Sc(Py)_2^+$, HOFO

Figure 23 : Représentation de la densité électroniques pour une isosurface de densité de 0,036 $e.A^{-3}$ des orbitales HOMO-1 du complexe **8** et HOFO de son fragment $DPPMS_2Sc(Py)_2^+$.

En revanche, le système σ C-Sc-P, qui est décrit par les orbitales moléculaires HOMO-2 et HOMO-5 de **8** pour la partie liante, présente deux coefficients de même ordre de grandeur sur les deux ligands. L'orbitale la plus basse HOMO-5 est la combinaison en phase des deux doublets de symétrie σ, l'autre orbitale HOMO-2 la combinaison en opposition de phase. On peut décrire ce système σ comme le résultat d'une interaction à quatre électrons, trois orbitales entre une orbitale 3d du scandium et les doublets du phosphore et du carbone, qui sont d'énergie proche en accord avec les électronégativités voisines du phosphore et du carbone. L'orbitale HOMO-5 représente les liaisons σ Sc-C et Sc-P, l'orbitale HOMO-2 de même symétrie σ étant essentiellement non liante. Ce fait vient appuyer l'idée d'une liaison carbone-scandium affaiblie dans ce complexe **8** comparativement au cas de **2b**.

Considérant maintenant l'espèce $\mathbf{10b_{Py}}$, l'orbitale plus haute occupée est bien de symétrie π, mais cette fois un coefficient est présent sur les deux ligands. Il s'agit de la combinaison en phase des deux doublets π, polarisée sur le carbone et à caractère non liant. L'orbitale HOMO-3 en est le pendant liant, très majoritairement développé sur l'azote. Il s'agit là encore d'une interaction à trois orbitales, quatre électrons, mais beaucoup plus polarisée que ce qui est observé dans le cas du système σ du phosphure. Le système σ de l'espèce $\mathbf{10b_{Py}}$, décrit par les orbitales HOMO-1 et HOMO-6 peut également être décrit selon ce modèle, avec une polarisation assez importante pour que le coefficient du carbone dans la combinaison en phase liante HOMO-6 soit quasi-inexistant, en accord avec le caractère très électronégatif de l'azote comparé au carbone.

Finalement, ces deux complexes **8** et $\mathbf{10b_{Py}}$ sont essentiellement différenciés par ces faits :

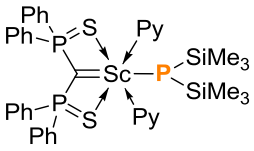
* Les interactions σ carbone-scandium-hétéroélément dans l'espèce **8** sont très peu polarisées, contrairement à ce qui est observé en $\mathbf{10b_{Py}}$. Les interactions non liantes en $\mathbf{10b_{Py}}$ concernent donc principalement l'atome le moins électronégatif, à savoir le carbone.

* Les interactions π carbone-scandium et phosphore-scandium sont quasiment orthogonales dans le complexe **8**, et très polarisées dans le complexe **10b$_{Py}$**. On a donc également une interaction carbone-scandium de médiocre qualité dans le complexe **10b$_{Py}$**.

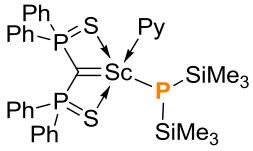
Quand bien même un recouvrement de symétrie plus favorable serait possible entre le phosphore et le scandium pour le système π du complexe **8** (ce recouvrement existe mais n'est pas majoritaire), on aurait tout de même une inversion de polarité, qui serait clairement en faveur de la liaison carbone-scandium au détriment de la liaison scandium-phosphore.

Il nous reste maintenant à observer les modifications apportées par le changement de conformation du ligand à ces diagrammes orbitalaires. Pour cela, on compare les complexes **10b** et **8b**, analogue phosphoré de l'espèce **10b** dont la structure et les données géométriques ont été présentées en **Figure 20**..

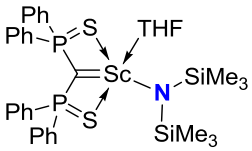
II.2.3.b Effet de la courbure sur la géométrie du complexe



8



8b



10

De l'espèce **8** à l'espèce **8b**, on observe une constance dans les distances Sc-C et C-P ou P-S, et une légère courbure du carbone qui entraîne une baisse de 20° sur la somme totale des angles, désormais de 339,7° contre 359,9° en **8**. L'angle PCP est réduit de 15°, passant de 158,58(17)° en **8** à 143,1° en **8b**. En revanche, la liaison Sc-P est allongée de 0,07Å (de 2,638(3) Å en **8** à 2,575 Å en **8b**) et l'angle C-Sc-P diminue de 59°. Les distances Sc-S sont également légèrement augmentées de 0,05 Å. Par rapport au complexe **8**, le ligand $DPPMS_2$ semble moins affecté par la modification de l'environnement du scandium dans le passage des complexes **8** à **8b** que dans le passage du complexe **10b** au complexe **10**, pour lequel la somme des angles autour du carbone perdait 38° environ. En revanche, par rapport au complexe **10**, les distances impliquant le ligand varient très peu : la plus grande variation dans les longueurs de liaisons est une diminution de 0,04 Å pour l'interaction scandium-carbone de **8b** à **10**, à la limite de la barre d'erreur pour ces calculs, et la seule différence notable est l'angle PCP plus grand de 13° en **8b**. De manière générale, le dianion semble moins affecté par le déplacement d'un ligand phosphure qu'amidure dans sa coordination avec le scandium.

II.2.3.c Effet de la modification des angles C-Sc-E et P-C-P sur le diagramme orbitalaire (E=N ou P)

Le premier effet de la trigonalisation du carbone est de transformer les recouvrements π en recouvrements σ, comme on peut le voir sur les orbitales décrites en **Figure 24**, en particulier sur l'orbitale HOMO-1 du complexe **8b**. On continuera

cependant à noter « π » les paires libres du carbone et du phosphore de plus haute énergie.

Evolutions des coefficients atomiques des orbitales moléculaires

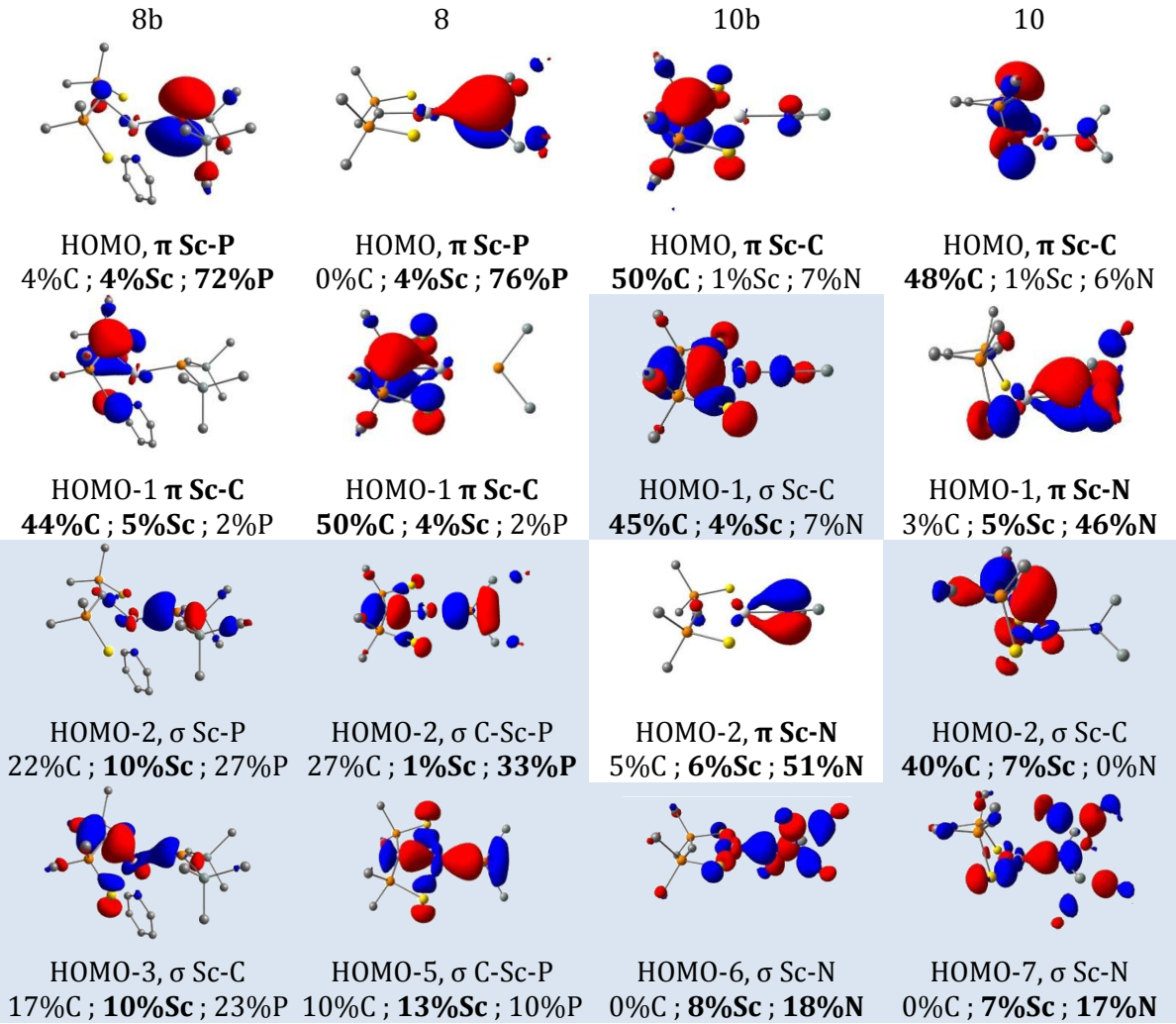


Figure 24 : Représentation des densités électroniques des orbitales hautes occupées décrivant les interactions σ et π scandium-carbone et scandium-hétéroéléments dans les complexes **8b**, **8**, **10b** et **10**, et poids des différentes orbitales atomiques dans la décomposition de type CLOA des orbitales moléculaires. Les orbitales de symétrie σ sont bleutées.

L'observation de la **Figure 24** est instructive à plusieurs égards.

On constate en premier lieu l'implication plus faible du scandium dans toutes les orbitales moléculaires des complexes amidures comparés aux phosphures. En particulier, elle est quasi-nulle dans les orbitales HOMO des complexes **10** et **10b**, de symétrie π et développées sur le carbone. Tout le caractère liant de l'interaction carbone-scandium de symétrie π est porté par l'orbitale HOMO-2 dans le cas de **10b**, très largement développée sur l'amidure, avec des coefficients ne dépassant pas 6% sur le scandium, et 5% sur le carbone. L'interaction π carbone-scandium est donc

particulièrement faible dans les complexes amidure, même lorsque la géométrie du carbone est plane.

Dans les orbitales analogues des complexes phosphures **8** et **8b**, en l'occurrence les orbitales HOMO-1, cette implication du scandium est plus prononcée, quoique toujours faible (4%), et répartie équitablement sur les deux orbitales décrivant cette symétrie indépendamment de l'angle C-Sc-P ; à la vue des coefficients du carbone dans cette symétrie (50% pour l'orbitale HOMO-1 du complexe **8**, 44% en **8b**), on peut d'ores et déjà dire que l'interaction π carbone-scandium y est plus importante que dans les complexes amidure.

De manière encore plus marquée, on retrouve une participation du scandium bien plus importante dans les orbitales σ des complexes phosphure **8** et **8b**, atteignant jusqu'à 13% de participation du scandium dans l'orbitale HOMO-5 liante du complexe **8**. En revanche, elle ne dépasse pas les 8% dans les orbitales σ des complexes amidure **10** et **10b**. C'est cette fois au sein des complexes amidure que cette participation est équitablement répartie dans toutes les orbitales de même symétrie, contrairement au complexe **8** pour lequel l'orbitale HOMO-2, non liante, n'a quasiment pas de coefficient sur le scandium, tandis que l'orbitale HOMO-5, liante, a 13% de « caractère scandium ».

Le déplacement du ligand *trans* hors de l'axe Sc-C laisse les deux systèmes π inchangés du point de vue de la participation du scandium. En revanche, cette participation est homogénéisée entre les deux orbitales liantes et non liantes des systèmes σ dans tous les complexes ; ceci est rendu possible notamment par l'utilisation d'une nouvelle orbitale d du scandium, jusqu'alors non mobilisée pour les interactions de cette symétrie. Si cette tendance est à peine perceptible dans le cas des complexes amidures, pour lesquels l'implication du scandium est faible, elle est très nette dans le cas des complexes phosphures **8** et **8b** (HOMO-2 et HOMO-5 d'une part, HOMO-2 et HOMO-3 d'autre part) : on passe en effet d'une répartition 1:13 à une répartition 1:1. De **10b** à **10** cette évolution est de 1:2 à 1:1. L'amplitude de cette transformation au sein des complexes phosphure laisse soupçonner qu'il s'agit là de l'interaction déterminante pour la différence de stabilité entre les formes trigonales des espèces phosphure et amidure.

Ce fait identifié par des critères centrés sur le scandium, il convient de prendre un point de vue plus global pour la compréhension chimique de cette stabilisation.

Diagramme de corrélation

Dans le double diagramme de corrélation présenté en **Figure 25**, on a distingué les orbitales selon leur symétrie et leur polarisation. Ainsi, l'orbitale haute occupée du complexe **8** est notée « π Sc-P », celle du complexe **10** « π Sc-C ». Dans le cas du système σ du complexe **8**, les orbitales σ étant très peu polarisée, la notation reste « σ C-Sc-P » pour les deux orbitales moléculaires concernées. Les très grandes similarités entre les compositions des orbitales HOMO des complexes **8** et **8b** d'une part, HOMO-6 et HOMO-7 des complexes **10b** et **10** d'autre part, permettent de les utiliser comme

référence interne d'interactions invariantes par la transformation menant des espèces planes aux espèces coudées.

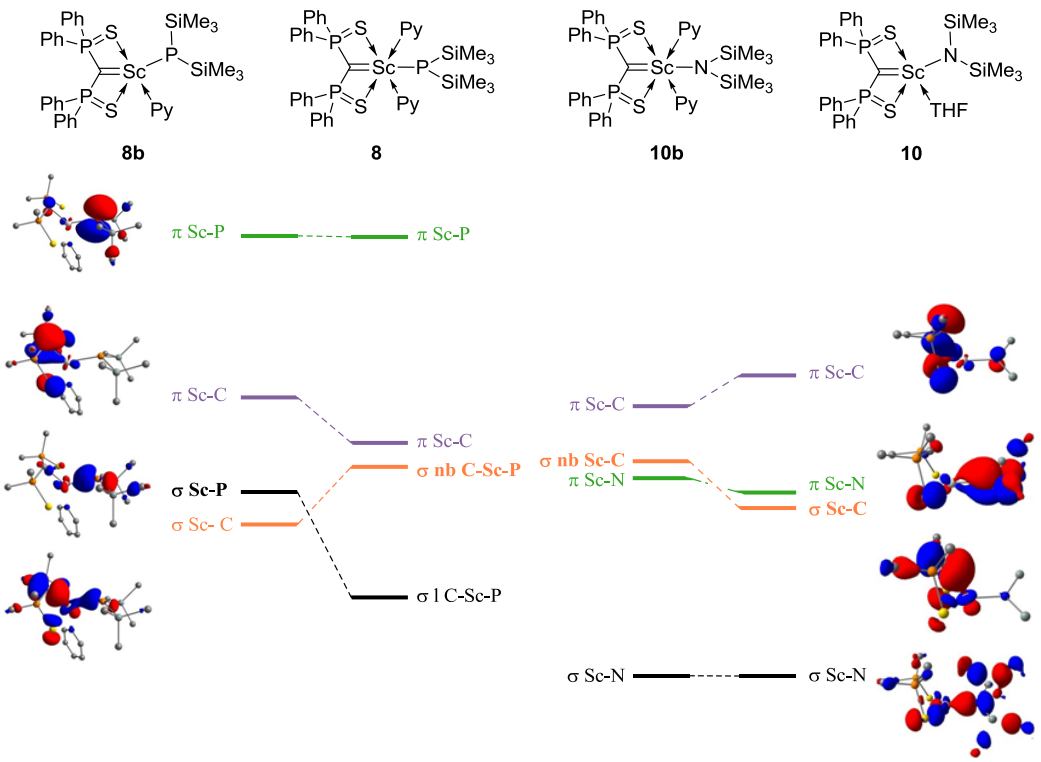


Figure 25 : Diagramme de corrélation établi à partir de la comparaison des symétries et des poids des différentes orbitales atomiques dans la description des orbitales moléculaires de chaque groupe de complexes. Les énergies relatives sont respectées au sein d'un même complexe, les énergies relatives entre deux complexes sont estimées.

Dans le changement de géométrie du complexe **8**, la combinaison antiliante σ de **8** (HOMO-2, **Figure 24**) devient liante Sc-C et faiblement liante Sc-P en **8b** (HOMO-3), tandis que la combinaison en phase (HOMO-5, **8**) devient principalement liante Sc-P (HOMO-2, **8b**). Dans le cas du système π de **8**, les changements se limitent, en plus de la transformation des recouvrements π en recouvrements σ de **8** à **8b**, à l'apparition d'une densité antiliante mais faible sur le carbone dans la HOMO de **8b**. Ce changement de type de recouvrement est également observé pour le complexe **10b**, mais ne concerne que le carbone ; le recouvrement avec l'azote reste de symétrie π en **10** (HOMO-1). Par contre, l'interaction σ antiliante scandium-azote dans l'orbitale HOMO-1 de **10b** disparaît, pour donner une orbitale HOMO-2 en **10** purement Sc-C liante σ.

Dans la comparaison des systèmes σ, il apparaît clairement que le changement de géométrie augmente la polarisation du système σ, en transformant par exemple deux orbitales symétriques liante et non liante en **8**, centrées sur la même orbitale d du scandium, en deux orbitales liantes, d'énergies différentes, et mettant en jeu des orbitales d de symétries différentes. Ceci est plus favorable au complexe **10** qu'au complexe **8**, du fait de la grande différence d'électronégativité entre le carbone et l'azote. La polarisation du système π serait bénéfique pour l'espèce **8**, mais les

interactions scandium-phosphore π sont suffisamment faibles pour que ceci ne soit pas déterminant.

II.2.4 *Conclusion*

Ces différentes études, utilisant des descriptions locales de type NBO, CLOA, ou la description plus globale amenée par le diagramme orbitalaire, montrent que la structure courbée du complexe **10** n'est pas fortuite, mais qu'elle résulte d'une polarisation intrinsèque de ce complexe amenée par le ligand amidure.[35] D'une manière plus générale, cette étude montre que le dianion est un ligand adaptable ; il peut développer un caractère plus ou moins ionique dans son interaction par le carbone, en fonction du ligand en position *trans*. Ce sont les interactions σ qui sont classiquement à l'origine de la stabilité particulière d'une forme ou d'une autre, l'interaction π restant relativement faible dans le cas des complexes phosphures, et quasi-inexistante dans le cas des complexes amidure. La géométrie du carbone ne suffit donc pas à définir le caractère carbénique – au sens d'une interaction double - d'une interaction avec un métal, et ce malgré la forte densité électronique portée par le carbone divalent.

II.3 Premiers éléments sur la réactivité du complexe 10

Les orbitales frontières de ces deux complexes promettent une réactivité très différente d'une espèce à l'autre : l'orbitale plus haute occupée du complexe **8** étant très majoritairement développée sur le phosphore, le complexe **8** peut réagir directement par le phosphure vis-à-vis d'un acide ou éventuellement d'un nucléophile, en laissant le carbène intact, ce qui n'est pas le cas dans le complexe **10**. Dans ce derniers cas, c'est par le carbone PCP que la réaction se fera *a priori*. L'interaction carbone-scandium n'ayant pas vraiment de caractère double, la réactivité peut différer de celle observée avec le complexe **2b** [(DPPMS$_2$)ScCl(Py)$_2$].

Ainsi, la nucléophilie du complexe **10** autant que sa basicité ont été testés.

L'addition d'un équivalent de benzophénone sur une solution du complexe **10** dans le THF donne une coloration légèrement rosée, et l'apparition de signaux à 44 ppm puis 61 ppm et 41 ppm en phosphore. La réaction est très lente à température ambiante ; au bout d'un mois il ne reste dans le milieu plus que trois espèces phosphorées, caractérisées par des singulets en RMN du phosphore à 61 pm et 41 ppm en proportion égale, et 40 ppm environ deux fois plus intense. Après hydrolyse et traitement du milieu réactionnel visant à éliminer les sels de scandium, il reste dans le milieu que le produit du couplage de type métalla-Wittig entre le ligand phosphoré et la benzophénone, majoritaire, et deux produits en quantité équivalente, l'un étant le ligand neutre DPPMS$_2$H$_2$; l'autre une espèce inconnue apparaissant à 63 ppm. Un sous-produit de masse molaire proche de la benzophénone et différent des produits de couplage et du ligand neutre apparaît en chromatographie en phase gazeuse. Les sous-produits n'ont pas pu être isolés.

Des tentatives de protonation sélective du complexe **8** ont également été menées, en utilisant diverses stratégies : introduction d'un sel d'imidazolium permettant de stabiliser le scandium par la coordination du chlore et du carbène N-hétérocyclique, utilisation d'agents protonants tels le HBarf et le tétraéthylammonium de tétraphénylborate, mais aucune protonation sélective n'a été observée.

Bien d'autres réactivités restent à tester, qui pourraient mettre en jeu une activation par le carbone dianionique ; l'amidure peut être utilisé comme co-ligand ayant pour but d'augmenter la pression stérique au sein de la sphère de coordination. En particulier, des réactions de type cyclisation des aminoallènes peuvent être envisagées,[36] qui feraient intervenir une assistance du carbone PCP, pourvu que le co-ligand soit moins basique que son doublet de symétrie π et moins nucléophile qu'une amine secondaire cyclique (**Schéma 29**).

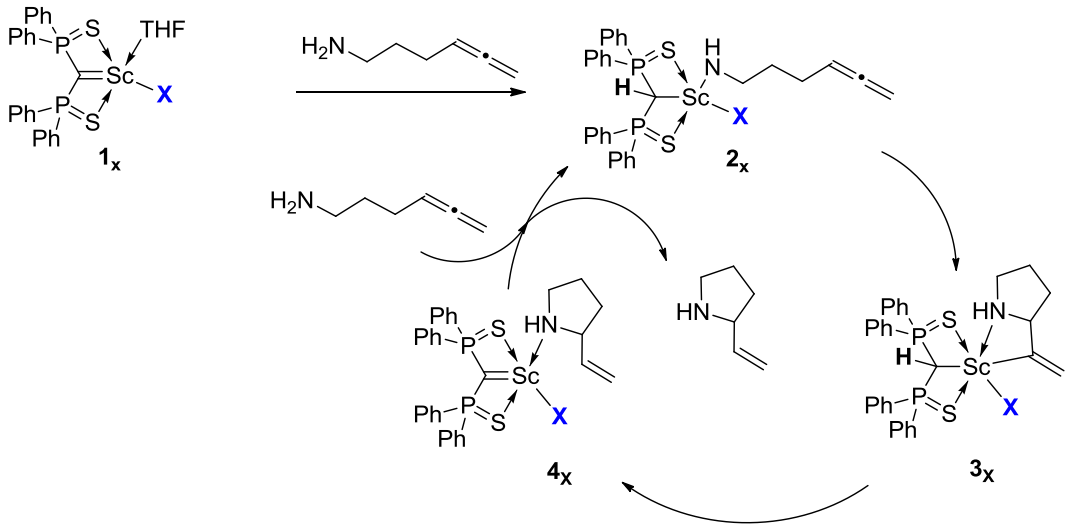
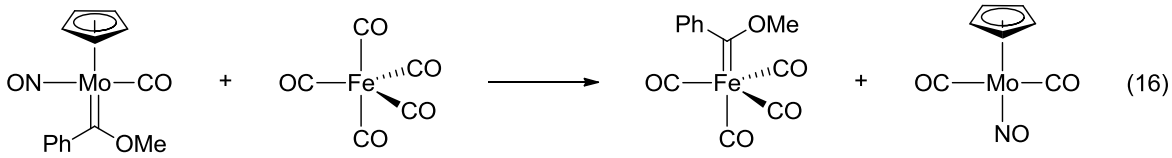


Schéma 29 : Proposition d'un cycle catalytique pour la cyclisation des aminoallènes avec participation de l'interaction carbone-scandium multiple.

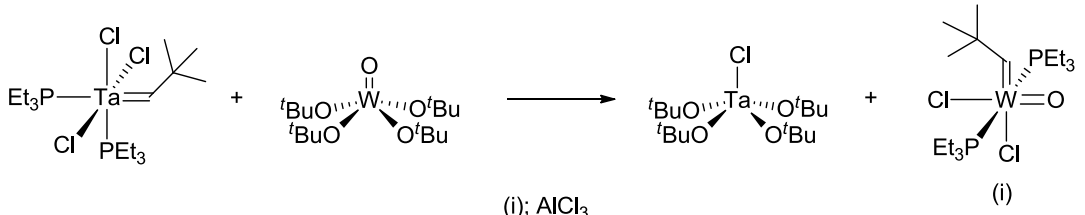
III Transmétallation

III.1 Introduction

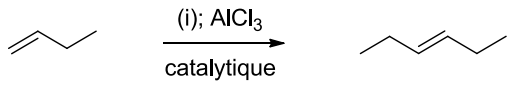
Les réactions de transmétallation[37] sont des étapes clefs dans un grand nombre de procédés catalytiques, souvent bimétalliques.[38] Elles permettent la génération *in situ* d'une espèce particulièrement active envers un substrat spécifique. Si leur utilisation avec des ligands alkyl, alcyne, aryl et allyl est très répandue, la transmétallation des carbènes l'est beaucoup moins ; elle a cependant permis l'obtention de carbènes de fer dès les années 1970 par Fischer (équation 16).[39]



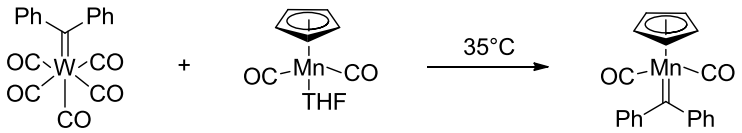
Ces réactions de transmétallation des carbènes concernent essentiellement ceux de type Fischer, dans des réactions stœchiométriques ou catalytiques,[40] principalement pour aller de complexes carbénique de métaux du groupe 6 vers ceux des groupes 9[41,42] 10[43] et 11.[44,45] Dans le cas des complexes de type Schrock, il n'y a à ce jour que de rares exemples, développés par Schrock (équation 17a)[46,47] et Edwards (équation 17)[48]dans les années 1980.



(16a)



(16b)



(17)

Or les réactions de transmétallation sont des voies de synthèse très pratiques ; elles évitent notamment de devoir passer par une addition oxydante d'un composé halogéné à un métal au degré d'oxydation 0, la voie classique par métathèse de sel étant parfois mise en échec par l'obtention de mélanges ou de produits de réduction du métal. [49]

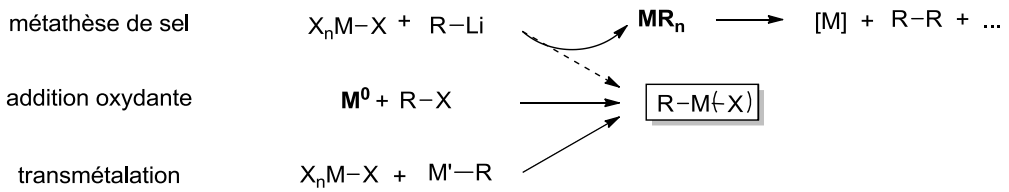
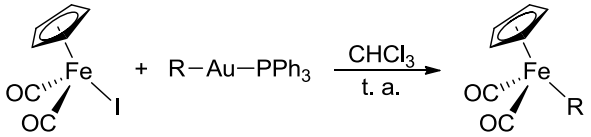


Schéma 30 : Différentes voies pour la synthèse de complexe alkyl, aryl, vinyl de métaux de transitions. En gras sont marquées les espèces indésirables ou synthétiquement difficiles à obtenir ou manipuler.

Dans certains cas, il est nécessaire de passer d'un métal de transition à un autre, comme par exemple pour l'obtention de complexes de fer (II) porteurs de ligands cyclopentadiényle et aryle (équation 18),[50] sans utiliser de réactifs tels les arylstannates ou les sels de diarylmercure.[51]



(18)

Le dianion **1** reste très réactif malgré la stabilisation apportée par les deux phosphores hypervalents. C'est avant tout une espèce dont la basicité peut être comparée à celle d'un alkylure de lithium, potentiellement réducteur. En particulier,

diverses tentatives pour l'obtention de carbènes de fer ont échoué. Le passage par une transmétallation a donc été envisagé.

III.2 Validation du concept

III.2.1 *Prérequis pour une transmétallation efficace*

Les transmétallations les plus usuelles entre deux métaux de transition sont de type « échange de métal »[37] selon le schéma suivant :

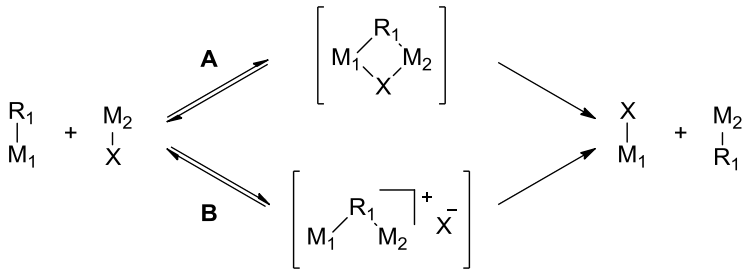
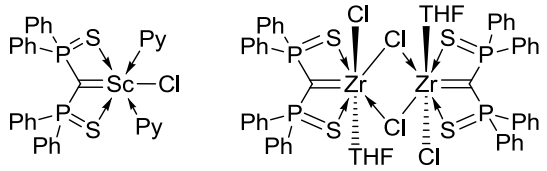


Schéma 31 : Mécanismes d'une réaction de transmétallation de type « échange de métal », où R_1 est un ligand carboné : alkyl, allyl, aryl , alkynyl, et X un halogène ou pseudo-halogène, M_1 et M_2 des métaux de transitions.

Un mécanisme concerté est nécessaire pour aider à la dissociation de la liaison métal-carbone ; il peut y avoir stabilisation par coordination de l'halogénure (ou pseudo-halogénure) porté par le second métal (chemin **A**, **Schéma 31Schéma 31**), quoique certains mécanismes soient postulés avec une dissociation de cet halogénure du complexe bimétallique intermédiaire lorsque la configuration du carbone transféré est inversée (chemin **B**, **Schéma 31**). Thermodynamiquement, c'est l'écart d'énergie entre la somme des énergies de liaisons R_1-M_1 et M_2-X d'une part, M_1-X et M_2-R_1 d'autre part qui est moteur dans cette réaction. C'est ainsi que la transmétallation est favorisée lorsque les liaisons R_1-M_1 et/ou M_2-X sont faibles et polarisées, et que le degré de covalence de l'interaction R_1-M_2 est plus important que celui de l'interaction R_1-M_1. L'insolubilité d'un des produits peut aussi aider à tirer les équilibres vers une formation quantitative des produits.

La formation de l'intermédiaire cyclique est favorisée par l'insaturation du carbone destiné à devenir pontant, ainsi que par la présence de liaisons multiples proches ou substituants d'un ligand pouvant aider à l'assemblage de ce complexe bimétallique.

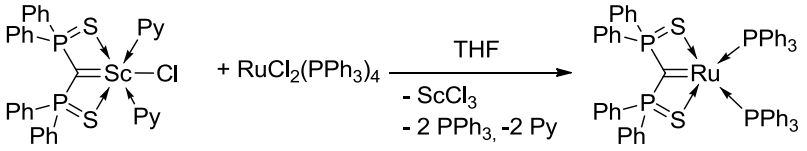


2b **C**

Dans notre cas, considérant les complexes **2b** et **C** représentés ci-dessus, nous avons un carbone hautement insaturé, porté par un ligand chélate relativement adaptable, qui peut aider au rapprochement de deux centres métalliques par chélation d'un atome de soufre ; ce carbone est coordiné à un centre métallique très électropositif avec un caractère covalent léger de l'interaction carbone-métal. Le métal est également porteur d'un chlorure peu encombrant qui permet l'approche d'un autre sel métallique porteur de chlorures. Ces deux espèces présentent donc toutes les caractéristiques nécessaires à une réaction de transmétallation efficace, et ont été testées en parallèle.

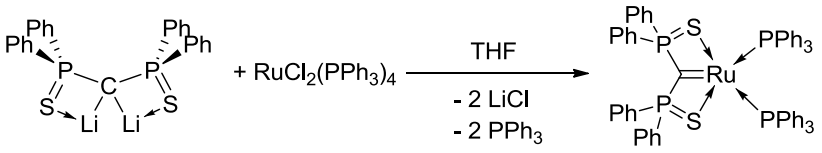
III.2.2 *Premiers essais*

L'addition d'un équivalent du complexe **2b** à une solution de tetrakis(triphénylphosphine)dichlororuthénium dans le tétrahydrofurane à température ambiante provoque un changement instantané de la couleur du milieu réactionnel, qui passe de brun-rouge à brun-orangé. La RMN du phosphore révèle la disparition du signal de la triphénylphosphine coordinée au ruthénium dans le complexe de départ (à 42 ppm) en faveur de deux triplets d'égale intensité, à 59,7 ppm et 49,4 ppm, avec une constante de couplage de 12 Hz. Deux équivalents de triphénylphosphine sont également libérés, et aucun signal n'est visible à 9 ppm (équation 19).



2b **11** (19)

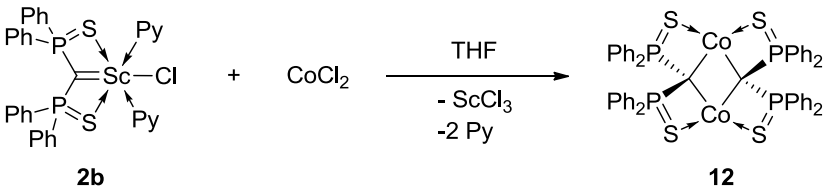
Ces nouveaux déplacements chimiques correspondent au complexe carbénique de ruthénium **11** qui est aussi obtenu par synthèse directe à partir du dianion et du même précurseur métallique (équation 20).[52]



1 **11** (20)

La diffraction de rayons X sur l'un des nombreux cristaux apparus dans le milieu réactionnel après 12h de repos sans agitation confirme la formation du complexe **11** (équation 20).

De la même manière, l'addition d'un équivalent de dichlorure de cobalt à une solution de complexe carbénique de scandium **2b** dans le tétrahydrofurane produit l'apparition instantanée d'une coloration vert foncé. La disparition de tout signal correspondant au complexe **2b** en RMN du phosphore, ainsi que la présence d'un signal large à 187 ppm indiquent la formation quantitative de l'espèce **12** (équation 21), elle aussi synthétisée par ailleurs par voie directe.[53]

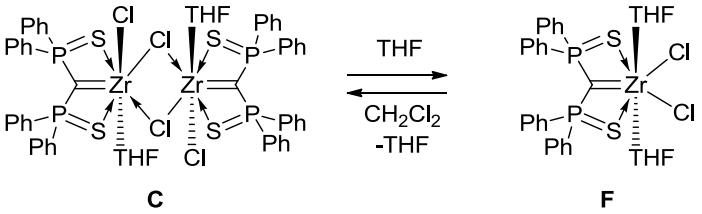


(21)

La seule espèce intermédiaire observée dans cette réaction est un complexe de dichlorure de cobalt solvaté par de la pyridine, et identifié par RMN ^{1}H. Ceci suggère une décoordination préliminaire de la pyridine du scandium, qu'elle soit induite par une interaction avec le dichlorure de cobalt ou par la facilité des échanges avec le tétrahydrofurane.

Ces mêmes réactions de transmétallation se font également à partir du complexe de zirconium **C** ou de son équivalent monomère **F**.[54] Les réactions procèdent plus lentement, et nécessitent parfois des conditions plus dures, en accord avec la description de la liaison zirconium-carbone réputée plus forte que l'interaction carbone-scandium. Par exemple, le complexe **12** est formé après une journée de chauffage au reflux.

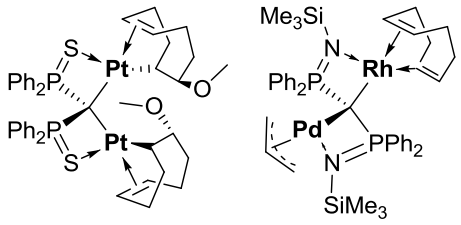
L'étude de la stabilité de **F** dans un solvant non coordinant a mis en évidence la compétition entre la coordination du centre métallique par le tétrahydrofurane et les chlorures présents en solution (équation 22).[54]



(22)

On peut donc légitimement penser à une coordination du chlorure comme première étape de la transmétallation. Des complexes bimétalliques de $DPPMS_2$ et hétérobimétalliques de $DPPM(NTMS)_2$ (**Schéma 32**) ayant été déjà isolés, un intermédiaire bimétallique classique pour une réaction de transmétallation est probable ; la formation d'un tel intermédiaire est facilitée par l'insaturation du carbone

qui évite de passer par un intermédiaire « pentavalent », et est sans doute assistée par la pré-coordination d'un des atomes de soufre.



G H

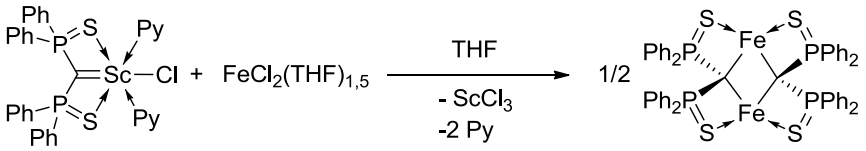
Schéma 32 : Exemples d'espèces bimétalliques isolées présentant un ligand $DPPMS_2$ (**G**)[55] ou $DPPM(NTMS)_2$ (**H**)[56] pontant.

Cette différence de réactivité entre le zirconium et le scandium est à mettre en relation avec la faible stabilisation du centre carbénique dans le complexe **2b** comparée à ses équivalents au zirconium **B** et **C** (Chapitre II). Ceci permet un transfert plus rapide du fragment carbénique. Les réactions secondaires sur les espèces intermédiaires sont ainsi évitées.

III.3 Application au fer (II)

Diverses tentatives de synthèse direct de complexe carbéniques de fer à l'aide du dianion **1** aussi bien que par transmétallation à partir du complexe de zirconium **C** dans des conditions réactionnelles variées n'ont pas permis l'isolation d'un complexe de fer porteur du fragment $DPPMS_2$.

En revanche, l'addition d'un équivalent de dichlorure de fer (II) solvaté par du tétrahydrofurane à une solution de carbène de scandium **2b** dans le tétrahydrofurane donne très vite une coloration vert foncé, puis la formation de cristaux rouges foncé abondants (équation 23, complexe **13**). Aucun signal n'est visible en RMN du phosphore ; la RMN du proton révèle la présence d'une espèce paramagnétique, avec des protons apparaissant sous forme de bosses larges entre 4 et 10 ppm. Les déplacements des carbones s'étalent également entre 203 et 132 ppm.



(23)

2b **13**

Le produit obtenu est inerte vis-à-vis de l'acétonitrile, de la benzophénone et d'électrophiles tels l'iodométhane, mais est extrêmement sensible à l'air. Ces premiers tests montrent une modification profonde de la réactivité du carbone PCP, et suggèrent une interaction forte avec les atomes de fer ou une transformation redox de ce centre.

La structure cristallographique du complexe **13** est donnée en **Figure 26**. Elle révèle la nature dimérique du complexe de fer obtenu ; le carbone dianionique est

cette fois pontant entre deux atomes de fer, qui sont chacun coordinés par un atome de soufre de chaque ligand. Le cœur fer-carbone est parfaitement plan, avec un angle dièdre Fe1-Fe2-C1-C14 de 0,0°. En revanche, le carbone est fortement contraint, avec un angle fer-carbone-fer de 75,8° et un angle P1-C1-P2 de 128°. Le plan PCP est à 56° du plan Fe-C-Fe. L'environnement du fer est celui d'un tétraèdre distordu par une torsion du plan S-Fe-S de 29° par rapport à la position idéale relativement au plan C-Fe-C, et un élargissement, respectivement rétrécissement des angles S-Fe-S et C-Fe-C de 15° et 16°. Les distances phosphore-carbone dianionique de 1,73 Å en moyenne sont plus longues que dans les complexes précédents, ce qui peut indiquer une diminution de la stabilisation par hyperconjugaison. D'autre part, les distances carbone-fer de 2,09 Å en moyenne sont parmi les plus longues relevées pour des carbènes pontant entre deux fer II (**Figure 28**), et sont dans la gamme des liaisons allyle en coordination η ou Fe-C-Fe pontant d'après la base CCDC.

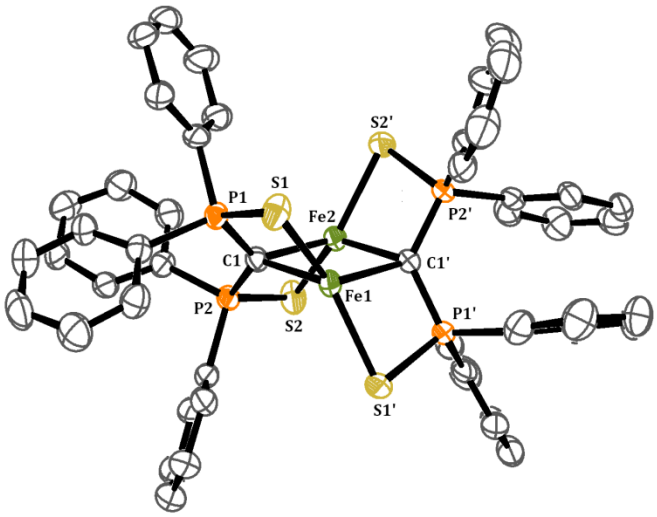


Figure 26 : Vue ORTEP du complexe **13**. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : **Fe1-C1** 2,099(3), **Fe1-S1** 2,380(1), **Fe1-S1'** 2,380(1), **Fe2-C1** 2,082(3), **Fe2-S2** 2,355(1), **Fe2-S2'** 2,355(1), **Fe1-Fe2** 2,5683(8), **C1-P1** 1,736(4), **C1-P2** 1,728(3), **P1-S1** 2,028(1), **P2-S2** 2,037(1), **P1-C1-P2** 28,8(2), **P1-C1-Fe1** 93,0(2), **Fe1-C1-Fe2** 75,8(1), **P2-C1-Fe2** 91,5(2). Somme des angles autours de C1 :389°, **Fe1-Fe2-C1-C1'** : 0,0°.**S1-Fe1-S'1** 129, **C1-Fe1-C'1** 104, **C1-Fe1-S1** 85.

Cette structure est très proche de celle du complexe **12**, avec une légère élongation de toutes les longueurs de liaisons de **12** à **13**, à l'exception des liaisons métal-soufre qui sont légèrement plus longues pour le complexe **13**. Les écarts les plus significatifs sont observés pour la distance métal-métal (0,1 Å en plus pour **13**) et les distances métal-carbone central (0,06 Å).

Chaque atome de fer reçoit formellement 8 électrons, ce qui en fait un complexe à 14 électrons de valence. L'environnement quasi-tétraédrique des atomes de fer suggère un spin non nul apporté par chaque atome de fer.[57] Cependant, la distance fer-fer de 2,57 Å reste plus petite que la somme des rayons covalents pour le fer(II) (1,52

Å en haut spin, 1,32 Å en bas spin) ;[58] si cette constatation n'est pas suffisante pour pouvoir affirmer l'existence d'une liaison entre les deux atomes de fer,[59,60] on peut tout de même penser que le spin total sera altéré par les interactions existant entre les deux centres métalliques.

Les dimères de fer (II) possédant un carbène pontant ont été beaucoup étudié dans les années 1980 ;[61–63] ils sont dans la grande majorité des cas stabilisés par des ligands de type carbonyles et cyclopentadiényles. La structure électronique de ce type de composés a également été étudiée par modélisation théorique ou étude des propriétés photochimiques, électrochimiques et magnétiques. Ainsi, dans le cas de l'espèce (I) $(CpCOFe)_2(\mu\text{-}CO)(\mu\text{-}CH_2)$,[63] l'interaction fer-fer a été décrite comme faible, avec une liaison σ simple faible et une liaison délocalisée sur les ligands pontant justifiant l'appellation 2,4-dimetallacyclobutanone.[64]

D'autres dimères ont également été étudiés, mettant en évidence la complexité de la description des interactions entre deux atomes de fers pontés par un ligand. Différents exemples sont rassemblés en **Figure 28**.

Dans le cas du complexe 13, les premières bases d'une étude de la liaison fer-fer ont été posées. Ainsi, l'oxydation voltamétrique du complexe ne laisse apparaître qu'une seule vague réversible à 105 mV par rapport au couple Ag/AgCl en oxydation (

Figure 27). Ceci suggère l'absence de liaison fer-fer. La très faible solubilité du complexe dans les solvants usuels pour l'électrochimie n'a pas permis de déterminer le nombre d'électrons transférés. Une autre vague non réversible a été observée avec un potentiel au pic d'oxydation de 710 mV. Diverses tentatives d'oxydation chimique n'ont pas permis d'isoler de nouveau complexe.

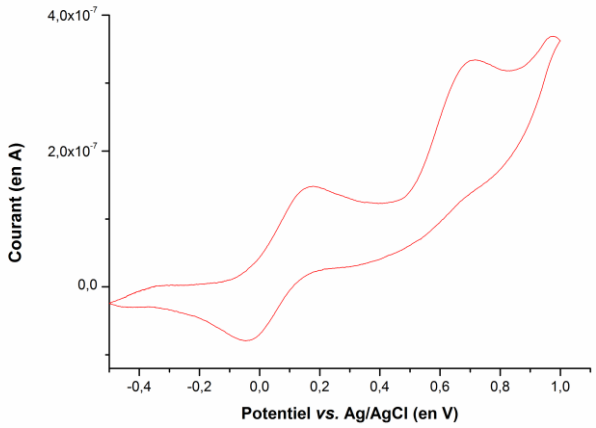


Figure 27 : Voltamogramme de l'espèce **13** montrant une unique vague d'oxydation réversible, dans un mélange tétrahydrofurane-benzène à température ambiante (0,1 V/s). L'électrolyte support est $Bu_4N.BC_6F_5$ à une concentration de 0,1 M

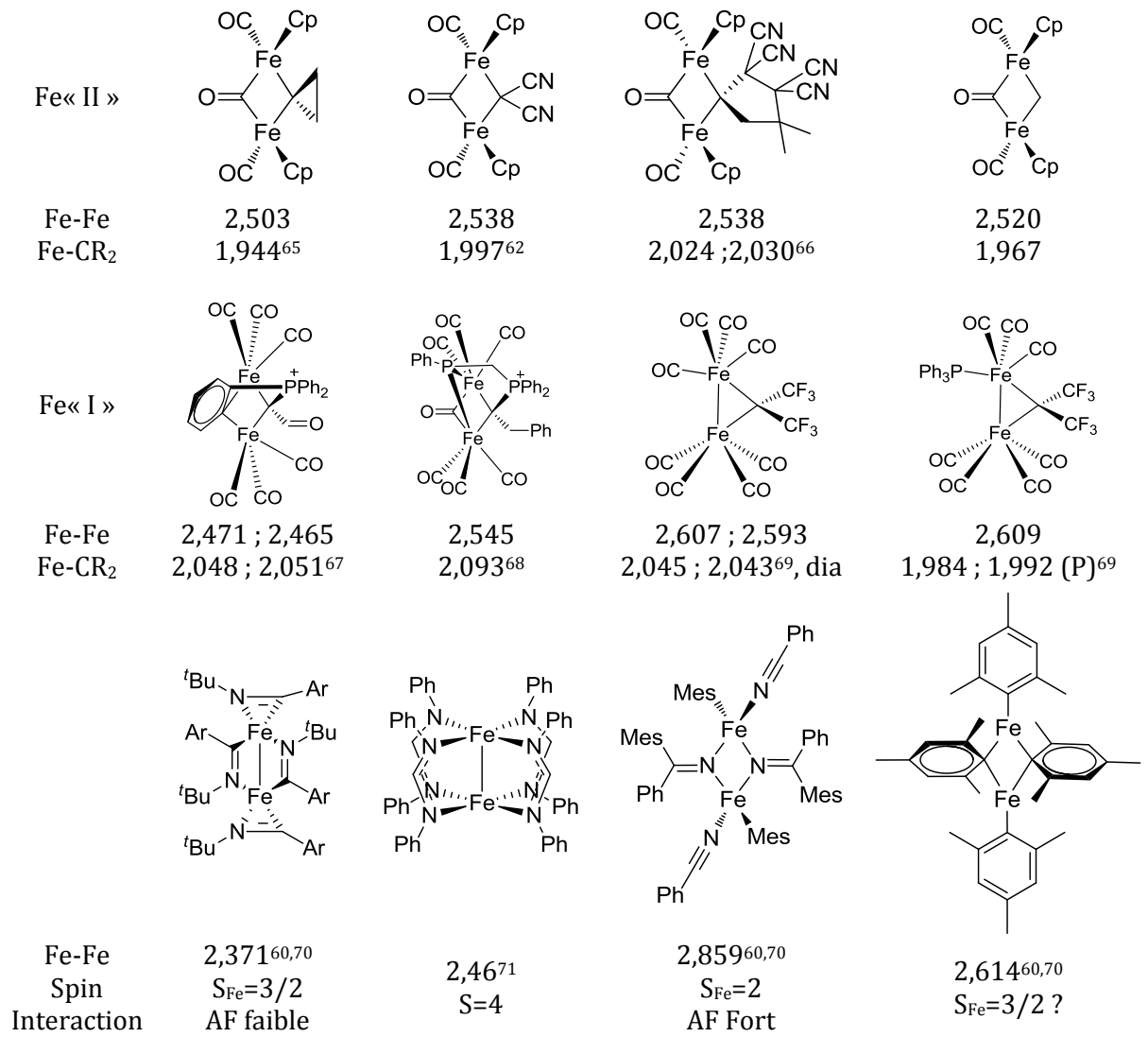


Figure 28 : Exemples de dimères de fer porteurs d'un carbène pontant et les longueurs de liaison correspondantes en Å, et de dimères de fer (II) pour lesquelles des études de magnétisme ont été menées. Pour comparaison, dans le complexe **13** les distances C-Fe sont de 2,083 Å et 2,099 Å, la distance Fe-Fe est de 2,568 Å. AF : antiferromagnétique.

Une mesure de l'évolution du moment magnétique dans un champ de 750 Oe entre 4 K et 325 K montre un comportement antiferromagnétique avec un couplage fort, puisque la température de Curie n'est pas atteinte. La mesure du moment magnétique à température ambiante par la méthode d'Evans donne, elle, un moment effectif de 3,8 magnétons de Bohr. On ne retrouve pas ce point sur la courbe à l'état solide, qui a été obtenue à champ beaucoup plus faible. Cette valeur du moment magnétique est compatible avec deux fers porteurs d'un spin 1 sans interactions. Cet état de spin n'est pas incompatible avec la géométrie des deux centres fer (entre tétrahèdre et plan carré),[57] mais l'absence d'interaction paraît discutable considérant la faible distance fer-fer. De plus amples investigations sont nécessaires pour conclure sur la structure électronique de ce complexe, qui n'ont pu être menées à terme.

III.4 Conclusion

L'utilisation du scandium comme agent de transfert est une stratégie certes coûteuse mais fructueuse. Les interactions relativement faibles qui existent entre le scandium et ses ligands permettent un transfert extrêmement rapide de ces derniers vers un autre métal, pourvu qu'il soit plus électronégatif que le scandium et porteur de ligands plus ioniques que ceux à transférer. On a ainsi pu obtenir un complexe de fer (II) porteur du ligand **1** dans des conditions très douces. Dans ce complexe le carbone dianionique n'a plus d'interaction double avec le centre métallique, cependant le choix d'un précurseur de fer plus adapté pourrait sans doute permettre de rétablir la planéité autour de ce carbone.

Lorsque la réaction de transmétallation est faite à chaud dans le benzène à partir de dichlorure de fer (II) non solvaté, on observe la formation de cristaux d'une espèce qui s'avère être le produit de l'addition d'un atome de soufre sur le carbone initialement pontant entre les deux atomes de fer dans la structure de **13**. C'est désormais cet atome de soufre qui est ponant entre ces derniers. La structure de cette espèce **14** est représentée en **Figure 29**.

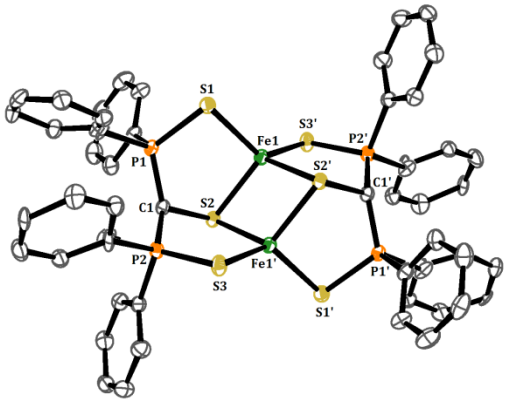
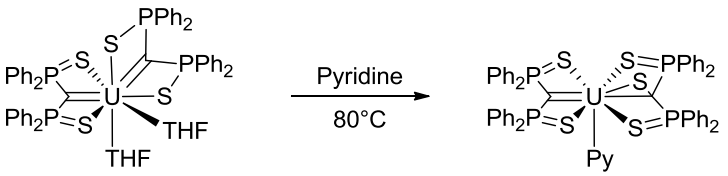
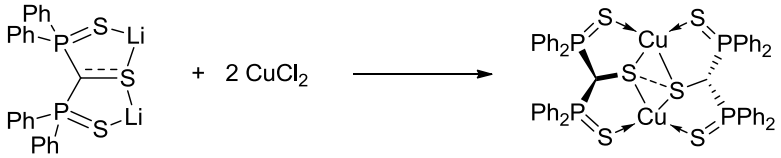


Figure 29 : Vue ORTEP du complexe **14**. Les atomes d'hydrogène et le désordre sur les groupements phényles situés dans l'alignement P-S ne sont pas représentés. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : **Fe1-S1** 2,3302(7), **Fe1-S3'** 2,3255(7), **Fe1-S2** 2,3448(6), **Fe1-S2'** 2.3418(6), **Fe1-Fe1'** 2.7283(6), **C1-S2** 1.814(2), **C1-P1** 1.731(2), **C1-P2** 1.727(2), **P1-S1** 2.0490(8), **P2-S3** 2.0500(8), **Fe1-S2-Fe1'** 71.20(2), **S2-Fe1-S2'** 111.15(2), **S2-Fe1-S1** 99.94(2), **S2-Fe1-S3'** 110.97(2), **P1-C1-P2** 131.1(1), **P1-C1-S2** 109.9(1), **P2-C1-S2** 110.4(1). Somme des angles autours de C1 :351°.

Si ce type d'espèce, sans doute issue de la dégradation d'une partie du ligand présent en solution, a déjà été observée sur des complexes monométalliques de l'uranium (IV) (équation 23),[72] cette structure n'est pas sans rappeler les complexes dimétalliques de métaux du grouope 11 développés par Chivers.[73] Au sein du complexe dimétallique de cuivre représenté en équation 24, le ligand est réputé radicalaire, avec un spin isolé sur les atomes de soufre pontant. Au contraire, lorsqu'il s'agit d'or plutôt que de cuivre, les ligands ne sont plus radicalaires et un atome d'or est doublement oxydé.



(24)



(25)

Dans notre cas, la symétrie C_S de la structure cristalline élude à première vue la différenciation des atomes de fer, mais la question de leur degré d'oxydation dans cette situation reste entière. Les dimères de fer pontés par des thiolates ou des atomes de soufre ont été identifiés comme étant les sites actifs d'enzymes de type hydrogénases.[74] Dans ce contexte, la réactivité des complexes **13** et **14** en catalyse d'oxydo-réduction est une perspective prometteuse.

IV Conclusion sur la réactivité du complexe [(DPPMS$_2$)ScCl(Py)$_2$]

Le caractère nucléophile de l'interaction scandium-carbone au sein du complexe [(DPPMS$_2$)ScCl(Py)$_2$] a été nettement mis en évidence dans une réaction de type métalla-Wittig. Une étude rapide du mécanisme réactionnel montre que la stabilisation par les phosphores hypervalents contribue à l'augmentation de l'énergie d'activation, tandis que la polymérisation des sels de scandium formés modifie sa thermodynamique. L'utilisation de groupements moins stabilisants autour du carbène devrait contribuer à améliorer cette réaction, de même qu'une assistance à la polymérisation des sels de scandium, par l'introduction d'autres sels comme du chlorure de lithium.

Cette réaction de couplage n'est cependant pas le seul usage que l'on peut faire de ces complexes carbéniques de scandium. Il est également possible d'utiliser le dianion DPPMS$_2$ comme ligand stabilisateur d'un centre métallique, et adaptable à diverses espèces chargées portées par ce même centre métallique. L'introduction d'un ligand dur dans la sphère de coordination a des conséquences importantes sur la géométrie du complexe, et sa réactivité devrait s'en voir modifiée vers une réactivité plus dure et basique que nucléophile. L'introduction d'un ligand phosphure déplace l'important développement de la fonction d'onde présent au carbone dans l'orbitale haute occupée vers le phosphore : une réaction avec un électrophile devrait affecter en premier lieu le phosphure, et laisser le carbène inchangé, ce qui ouvre de grandes perspectives en catalyse. On peut ainsi envisager un cycle catalytique d'hyrophosphination des alcènes, qui laisserait de grandes possibilités synthétiques grâce au faible encombrement stérique apporté par les groupements sulfure de phosphine.

Enfin l'engagement de ce carbène de scandium dans des réactions de transmétallation s'est révélé fructueux, avec la synthèse et l'isolation d'un complexe dimérique de fer présentant des propriétés magnétiques intrigantes. Une description plus détaillée de cette espèce est nécessaire pour en prévoir la réactivité, mais des propriétés réductrices intéressantes ont déjà été observées et promettent le développement d'une chimie innovante.

V Bibliographie

(1) Bertz, S. H.; Dabbagh, G.; Gibson, C. P. *Organometallics* **1988**, *7*, 563–5.

(2) Kauffmann, T.; Ennen, B.; Sander, J.; Wieschollek, R. *Angewandte Chemie International Edition* **1983**, *22*, 244–5.

(3) Clawson, L.; Buchwald, S. L.; Grubbs, R. H. *Tetrahedron Letters* **1984**, *25*, 5733–6.

(4) Bertini, F.; Grasselli, P.; Zubiani, G.; Cainelli, G. *Tetrahedron* **1970**, *26*, 1281–90.

(5) Cantat, T.; Jaroschik, F.; Nief, F.; Ricard, L.; Mézailles, N.; Le Floch, P. *Chemical Communications* **2005**, 5178–80.

(6) Cantat, T.; Jaroschik, F.; Ricard, L.; Le Floch, P.; Nief, F.; Mézailles, N. *Organometallics* **2006**, *25*, 1329–32.

(7) Joergensen, K. A.; Schioett, B. *Chemical Reviews* **1990**, *90*, 1483–1506.

(8) Bazan, G. C.; Schrock, R. R.; O'Regan, M. B. *Organometallics* **1991**, *10*, 1062–7.

(9) Whinnery, L. L.; Henling, L. M.; Bercaw, J. E. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 7575–82.

(10) Mills, D. P.; Soutar, L.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 14379–81.

(11) Mills, D. P.; Cooper, O. J.; McMaster, J.; Lewis, W.; Liddle, S. T. *Dalton Transactions* **2009**, 4547–55.

(12) Liddle, S. T.; Mills, D. P.; Gardner, B. M.; McMaster, J.; Jones, C.; Woodul, W. D. *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 3520–2.

(13) Liddle, S. T.; McMaster, J.; Green, J. C.; Arnold, P. L. *Chemical Communications* **2008**, *78*, 1747–9.

(14) Giesbrecht, G. R.; Gordon, J. C. *Dalton Transactions* **2004**, 2387–93.

(15) Nugent, W. A.; Mayer, J. M. *Metal-Ligand Multiple Bonds: The Chemistry of Transition Metal Complexes Containing Oxo, Nitrido, Imido, Alkylidene, or Alkylidyne Ligands*; Wiley, **1988**; p. 334.

(16) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 2999–3093.

(17) Tomasi, J.; Persico, M. *Chemical Reviews* **1994**, *94*, 2027–94.

(18) Cooper, J.; Ziegler, T. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 6614–22.

(19) Robiette, R.; Richardson, J.; Aggarwal, V. K.; Harvey, J. N. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 2394–409.

(20) Rabe, G. W.; Bérubé, C. D.; Yap, G. P. *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 2682–5.

(21) Scott, J.; Fan, H.; Wicker, B. F.; Fout, A. R.; Baik, M.-H.; Mindiola, D. J. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 14438–9.

(22) Hong, J.; Zhang, L.; Yu, X.; Li, M.; Zhang, Z.; Zheng, P.; Nishiura, M.; Hou, Z.; Zhou, X. *Chemistry - A European Journal* **2011**, *17*, 2130–7.

(23) Zhang, W.; Wang, Z.; Nishiura, M.; Xi, Z.; Hou, Z. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 5712–5.

(24) Hong, J.; Zhang, L.; Yu, X.; Li, M.; Zhang, Z.; Zheng, P.; Nishiura, M.; Hou, Z.; Zhou, X. *Chemistry - A European Journal* **2011**, *17*, 2130–7.

(25) Scott, J.; Fan, H.; Wicker, B. F.; Fout, A. R.; Baik, M.-H.; Mindiola, D. J. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 14438–9.

(26) Mazzeo, M.; Lamberti, M.; D'Auria, I.; Milione, S.; Peters, J. C.; Pellecchia, C. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 1374–82.

(27) Wicker, B. F.; Scott, J.; Andino, J. G.; Gao, X.; Park, H.; Pink, M.; Mindiola, D. J. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 3691–3.

(28) Douglass, M. R.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 10221–38.

(29) Zhang, W.-X.; Nishiura, M.; Mashiko, T.; Hou, Z. *Chemistry - A European Journal* **2008**, *14*, 2167–79.

(30) Hou, Z.; Zhang, Y.; Tezuka, H.; Xie, P.; Tardif, O.; Koizumi, T.-A.; Yamazaki, H.; Wakatsuki, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 10533–43.

(31) Izod, K.; Liddle, S. T.; Clegg, W. *Chemical Communications* **2004**, 1748–9.

(32) Ghotra, J. S.; Hursthouse, M. B.; Welch, A. J. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1973**, 669–70.

(33) Fjeldberg, T.; Andersen, R. A. *Journal of Molecular Structure* **1985**, *128*, 49–57.

(34) Eller, P. G.; Bradley, D. C.; Hursthouse, M. B.; Meek, D. W. *Coordination Chemistry Reviews* **1977**, *24*, 1–95.

(35) Kaupp, M. *Chemistry - A European Journal* **1999**, *5*, 3631–43.

(36) Molander, G. a; Romero, J. A. C. *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 2161–86.

(37) Osakada, K. In *Current Methods in Inorganic Chemistry Vol. 3.*; Kurosawa, H.; Yamamoto, A., Eds.; Elsevier, 2003; pp. 233–91.

(38) Pérez-Temprano, M. H.; Casares, J. a; Espinet, P. *Chemistry - A European Journal* **2012**, *18*, 1864–84.

(39) Fischer, E. O.; Beck, H.-J. *Angewandte Chemie International Edition* **1970**, *9*, 72–73.

(40) Gómez-Gallego, M.; Mancheño, M. J.; Sierra, M. A. *Accounts of Chemical Research* **2005**, *38*, 44–53.

(41) Hahn, F. E.; Meier, N.; Pape, T. *Zeitschrift für Naturforschung B* **2006**, *61*, 820–4.

(42) Barluenga, J.; Vicente, R.; López, L. a; Rubio, E.; Tomás, M.; Alvarez-Rúa, C. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 470–1.

(43) López-Alberca, M. P.; Mancheño, M. J.; Fernández, I.; Gómez-Gallego, M.; Sierra, M. A.; Torres, R. *Chemistry - A European Journal* **2009**, *15*, 3595–603.

(44) Aumann, R.; Fischer, E. O. *Chemische Berichte* **1981**, *114*, 1853–7.

(45) Barluenga, J.; Lopez, L. A.; Löber, O.; Tomàs, M.; García-Granda, S.; Alvarez-Rùa, C.; Borge, J. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 3392–4.

(46) Wengrovius, J. H.; Schrock, R. R. *Organometallics* **1982**, *1*, 148–55.

(47) Schrock, R.; Rocklage, S.; Wengrovius, J.; Rupprecht, G.; Fellmann, J. *Journal of Molecular Catalysis* **1980**, *8*, 73–83.

(48) Edwards, B. H.; Rausch, M. D. *Journal of Organometallic Chemistry* **1981**, *210*, 91–6.

(49) Contel, M.; Stol, M.; Casado, M. a.; van Klink, G. P. M.; Ellis, D. D.; Spek, A. L.; van Koten, G. *Organometallics* **2002**, *21*, 4556–9.

(50) Hashmi, a. S. K.; Molinari, L. *Organometallics* **2011**, *30*, 3457–60.

(51) Yasuda, S.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *Organometallics* **2010**, *29*, 273–4.

(52) Cantat, T.; Demange, M.; Mézailles, N.; Ricard, L.; Jean, Y.; Le Floch, P. *Organometallics* **2005**, *24*, 4838–41.

(53) Heuclin, H.; Cantat, T.; Le Goff, X. F.; Le Floch, P.; Mezailles, N. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, *2011*, 2540–6.

(54) Fustier-Boutignon, M.; Heuclin, H.; Le Goff, X. F.; Mézailles, N. *Chemical Communications* **2012**, *48*, 3306–8.

(55) Browning, J.; Dixon, K. R.; Hilts, R. W. *Organometallics* **1989**, *8*, 552–4.

(56) Fang, M.; Jones, N. D.; Friesen, K.; Lin, G.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Lukowski, R.; Cavell, R. G. *Organometallics* **2009**, *28*, 1652–65.

(57) Cirera, J.; Ruiz, E.; Alvarez, S. *Inorganic chemistry* **2008**, *47*, 2871–89.

(58) Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Revés, M.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Alvarez, S. *Dalton Transactions* **2008**, 2832–8.

(59) Nugent, W. A.; Mayer, J. M. *Metal-Ligand Multiple Bonds: The Chemistry of Transition Metal Complexes Containing Oxo, Nitrido, Imido, Alkylidene, or Alkylidyne Ligands; Wiley*, **1988**; p. 334.

(60) Klose, A.; Solari, E.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C.; Re, N. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 9123–35.

(61) Holton, J.; Lappert, M. F.; Pearce, R.; Yarrow, P. I. W. *Chemical Reviews* **1983**, *83*, 135–201.

(62) Aime, S.; Cordero, L.; Gobetto, R.; Bordoni, S.; Busetto, L.; Zanotti, V.; Albano, V. G.; Braga, D.; Grepioni, F. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1992**, 2961-6.

(63) Altbach, M. I.; Fronczek, F. R.; Butler, L. G. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* **1992**, *48*, 644–50.

(64) Bursten, B. E.; Cayton, R. H. *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 8241–9.

(65) Hoel, E. L.; Ansell, G. B.; Leta, S. *Organometallics* **1984**, *3*, 1633–7.

(66) Etienne, M.; Toupet, L. *Organometallics* **1990**, *9*, 2023–8.

(67) Churchill, M. R.; Rotella, F. J. *Inorganic Chemistry* **1978**, *17*, 2614–21.

(68) Hogarth, G.; Knox, S. A. R.; Lloyd, B. R.; Macpherson, K. A.; Morton, D. A. V.; Orpen, A. G. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1988**, 360-2.

(69) Wiederhold, M.; Behrens, U. *Journal of Organometallic Chemistry* **1994**, *476*, 101–9.

(70) Belanzoni, P.; Re, N.; Rosi, M.; Sgamellotti, A.; Baerends, E. J.; Floriani, C. *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 7776–85.

(71) Timmer, G. H.; Berry, J. F. *Comptes Rendus Chimie* **2012**, *15*, 192–201.

(72) Tourneux, J.; Berthet, J.; Cantat, T.; Thuéry, P.; Mézailles, N.; Le Floch, P.; Ephritikhine, M. *Organometallics* **2011**, *30*, 2957–71.

(73) Konu, J.; Chivers, T.; Tuononen, H. M. *Chemistry - A European Journal* **2011**, *17*, 11844–56.

(74) Nicolet, Y.; de Lacey, a L.; Vernède, X.; Fernandez, V. M.; Hatchikian, E. C.; Fontecilla-Camps, J. C. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 1596–601.

Chapitre IV.

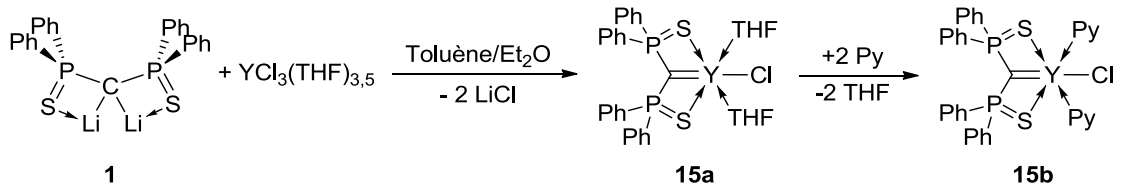
Vers un système plus diversifié : variations autour du motif $P_2C{=}M$

I Synthèses de complexes carbéniques d'yttrium et de lutécium.

Au début de cette thèse, il avait été envisagé de prendre le scandium comme un modèle pour explorer les interactions entre la $DPPMS_2$ et les éléments du groupe des terres rares, en s'assurant d'un temps de calcul court grâce au petit numéro atomique du scandium. Cependant, le scandium est réputé être un élément à part dans le groupe des terres rares, et il convient de vérifier les limites de cette comparaison avant de l'étendre.[1,2] Si les propriétés de nos complexes carbéniques de scandium sont transposables aux autres éléments du groupe 3, réputés plus proches des lanthanides, alors il pourra être envisagé de poursuivre dans cette voie. Nous nous sommes ainsi intéressés aux autres éléments de ce groupe et à leur réactivité, les comparant d'une part avec nos résultats, d'autre part avec ceux obtenus dans les cas des complexes analogues de samarium[3] et thulium[4] lorsque cela s'avère possible.

I.1 Synthèses

I.1.1 *Monocarbènes d'yttrium et de lutécium*



(1)

Une solution du dianion **1** dans un mélange de toluène et d'éther est ajoutée à température ambiante à une solution de trichlorure d'yttrium dans le toluène. La coloration jaune du dianion disparaît rapidement, et un dépôt salin se forme. Après une heure, la RMN du phosphore montre un produit phosphoré majoritaire apparaissant sous forme d'un doublet à 13,3 ppm avec un couplage $^2J_{PY}$ de 16 Hz, un peu large (**15a**). Ce signal représente 36% du phosphore présent dans la solution. Deux autres produits similaires sont présents : un doublet à 10,6 ppm comptant pour 18% du phosphore en solution, avec une constante de 14Hz, et un dernier comptant pour 15% avec une constante de 15 Hz à 13,0 ppm (**Figure 30**).

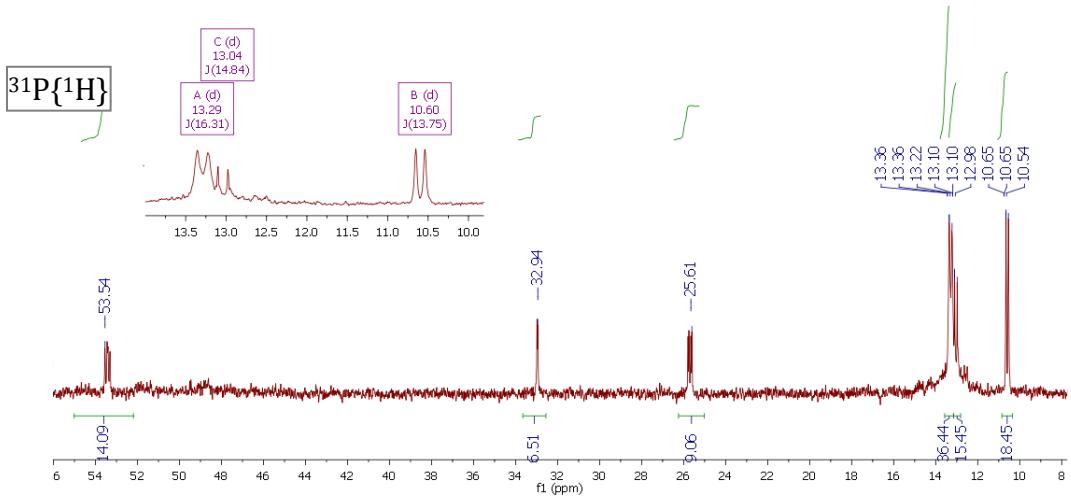


Figure 30 : Spectre $^{31}P\{^{1}H\}$ du brut réactionnel de l'addition d'un équivalent de dianion à une solution de trichlorure d'yttrium dans le toluène

L'importance de la constante de couplage et le fait qu'il n'y ait pas de couplage d'ordre supérieur au doublet de même intensité suggère qu'il s'agit dans les trois cas d'un couplage entre les phosphores et l'atome d'yttrium d'un complexe d'yttrium symétrique pour le ligand. Les produits résiduels présentent, eux, des figures de couplage qui suggèrent des espèces pour lesquelles le dianion est partiellement coordiné à l'yttrium mais pour lesquelles les phosphores sont dissymétriques.

Après séparation des sels de la solution, l'addition de deux équivalents de pyridine provoque la précipitation instantanée d'une poudre blanche, isolée avec un rendement de 43%, et qui une fois dissoute dans du tétrahydrofurane donne un unique doublet à 12,8 ppm, avec une constante de couplage phosphore-yttrium de 13 Hz. (**Figure 31**, gauche, équation 2, produit **16b**). Le surnageant ne montre plus de signal en deçà de 14 ppm. La RMN du proton montre des groupes de multiplets bien résolus à 7,54 ppm, 7,23 ppm et 7,12 ppm intégrant respectivement pour huit, quatre et huit, correspondant aux protons aromatiques du ligand $DPPMS_2$. Leur très bonne résolution suggère une conformation bloquée du ligand (**Figure 31**, droite). Deux équivalents de pyridine sont également présents, mais avec un déplacement assez peu influencé par la présence de l'yttrium (8,5 ppm, 7,7 ppm et 7,3 ppm). Le carbone PCP n'a pas pu être détecté en RMN du carbone, et la structure monomérique du complexe n'a pas pu être confirmée par diffraction de rayons X .

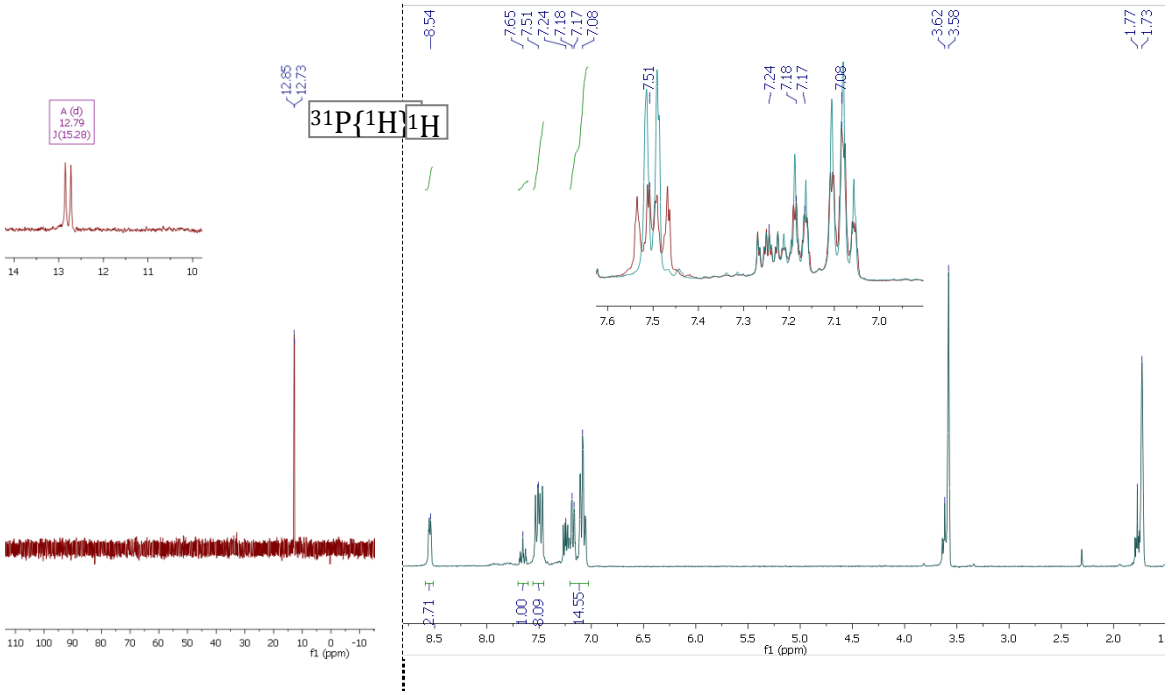
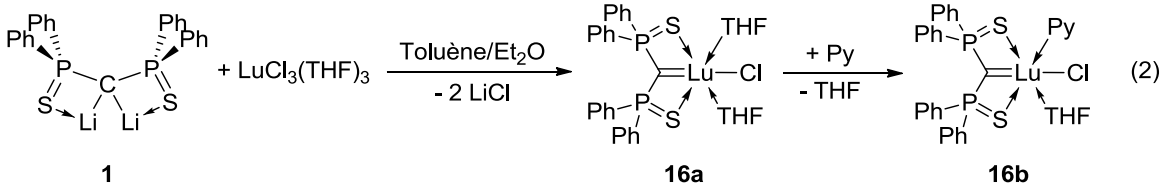


Figure 31 : Spectres RMN du phosphore et du proton du produit **15b** dans le tétrahydrofurane deutéré. L'insert sur le spectre RMN ^{1}H montre un grossissement de la région des aromatiques avec la superposition du spectre découplé phosphore (en bleu).

De la même manière, ce protocole suivi avec le trichlorure de lutécium fraîchement solvaté par du tétrahydrofurane donne une solution incolore, qui est laissée sous agitation une nuit durant. En RMN du phosphore, un singulet un peu large à 11,3 ppm est majoritaire à 57% (**16a**, équation 2).



Les sous-produits sont essentiellement une espèce ressemblant fortement au complexe **4** (**Schéma 33**) porteur d'un ligand dianionique et un second monoanionique, avec deux singulets d'égale intensité à 33,4 ppm et 12,0 ppm (**Figure 32**). Ce sous-produit est porteur de 25% du phosphore présent en solution, ce qui suggère un taux de protonation de 12%. Le reste des espèces apparaît sous forme de doublets intégrant et couplant deux à deux : il y aurait 18% d'espèces pour lesquelles le dianion est coordiné de manière dissymétrique.

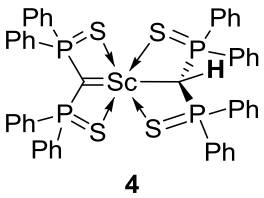


Schéma 33 : Représentation du complexe **4** synthétisé en Chapitre II.I.3

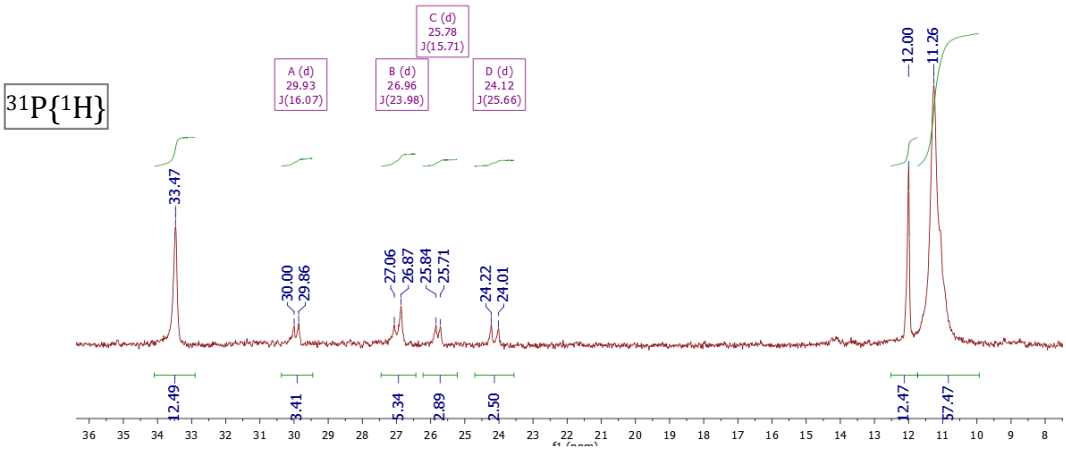


Figure 32 : Spectre RMN du phosphore du mélange réactionnel pour la synthèse du produit **16b**, dans un mélange toluène-diéthyléther.

Après séparation des sels de lithium et addition de deux équivalents de pyridine afin de déplacer les équilibres vers une unique espèce portant ce ligand très nucléophile, un précipité blanc apparaît et est isolé avec 64% de rendement, puis dissous dans du tétrahydrofurane deutéré. En RMN du phosphore, il ne reste que le singulet à 11,3 ppm (**Figure 33**, à gauche, équation 2, **16b**). Cependant, la RMN du proton laisse apparaître un équivalent de tétrahydrofurane et un équivalent de pyridine, dont les signaux sont très bien résolus quoique à peine déplacés par la présence du métal (8,64 ppm, 7,66 ppm et 7,24 ppm pour la pyridine, 3,62 ppm et 1,77 ppm pour le tétrahydrofurane). Les protons aromatiques du ligand sont également bien visibles sous forme de multiplets à 7,50 ppm, 7,19 ppm et 7,08 ppm.

Il s'avère que ce spectre proton est extrêmement proche de celui obtenu dans les mêmes conditions pour l'espèce **15b**. En **Figure 33**, les deux encarts du spectre protons montrent la superposition des spectres des espèces **15b** (en bleu) et **16b** (en rouge), tous les deux étalonnés sur le pic du tétrahydrofurane deutéré de plus bas champ. En particulier, si les protons *meta* des cycles aromatiques du ligand sont parfaitement superposables, un décalage se crée lorsque l'on se dirige vers les plus bas champs, jusqu'à atteindre 0,1 ppm pour la pyridine. On remarque également la différence d'intensité des signaux de la pyridine, à 8,62 ppm, 7,66 ppm et 7,24 ppm, qui contraste avec la cohérence des protons aromatiques du ligand $DPPMS_2$, ainsi que l'intensité des signaux des protons des tétrahydrofuranes, très résolus et aussi abondants que le tétrahydrofurane d^7 résiduel provenant du solvant, avec une intégration proche de 4 (il y a recouvrement partiel avec le tétrahydrofurane d^7).

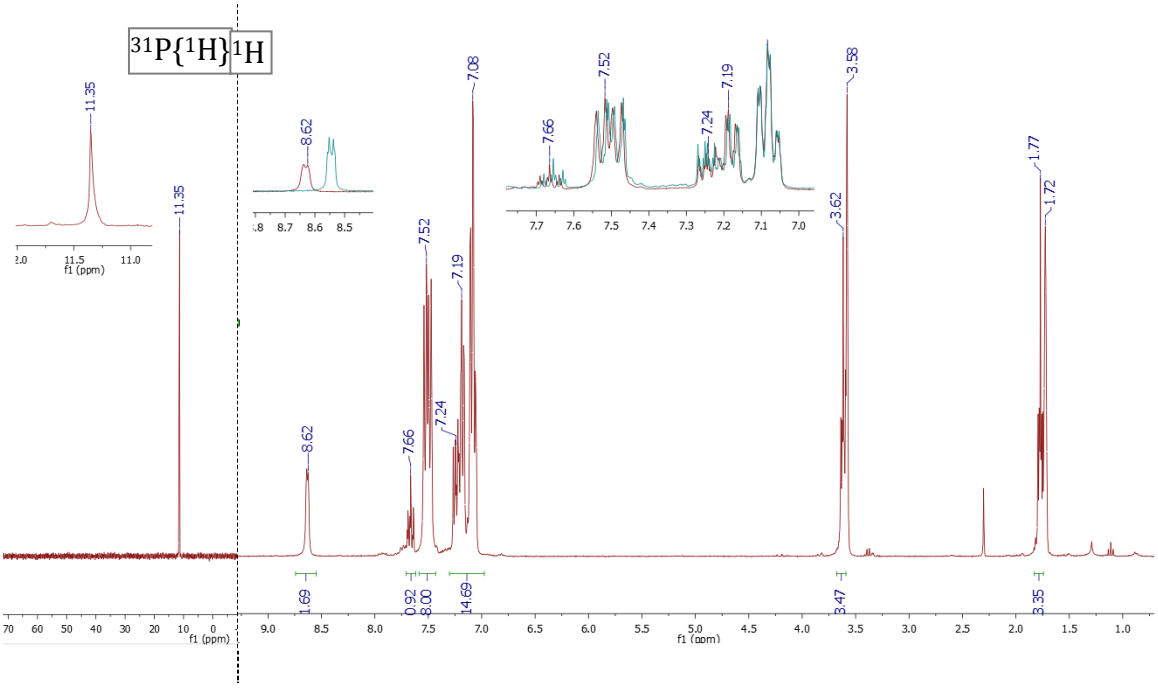


Figure 33 : Spectres RMN du phosphore (gauche) et du proton (droite) du complexe **16b**, et comparaison des similarités avec le complexe **15b** (en bleu) dans le domaine de champ des aromatiques en encart.

Cette similarité remarquable se retrouve dans les spectres RMN du carbone, qui sont eux aussi très semblables ; les principales différences sont notamment des figures de couplages carbone-phosphore différentes pour les protons *ortho* et *meta* des cycles aromatiques qui apparaissent à 128,1 ppm et 131,6 ppm dans les deux cas. (**Figure 34**, encart **2** et **3**). Le signal du carbone *para* de la pyridine est également affecté, avec un dédoublement dans le cas du lutétium (136,7 ppm, 6Hz), et un décalage de 0,3 ppm par rapport à l'yttrium (136,4 ppm).

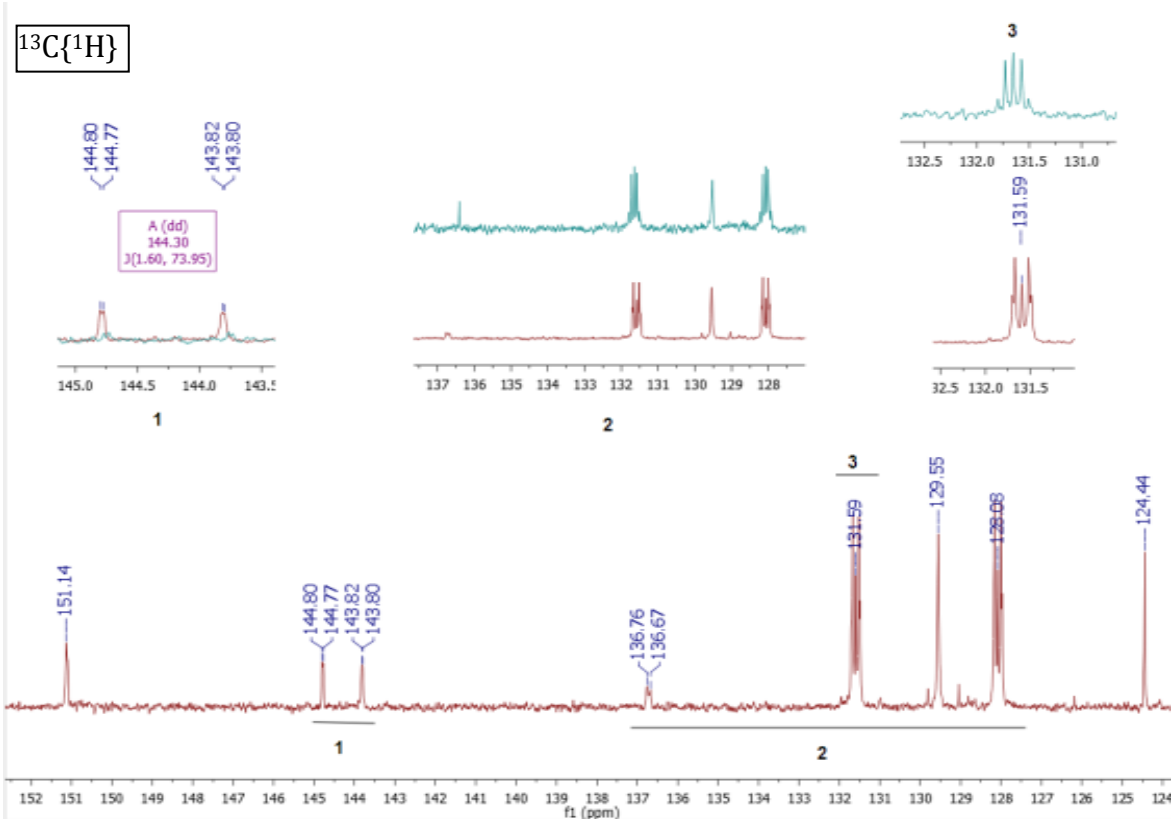


Figure 34 : Région aromatique du spectre RMN du carbone pour le complexe **16b**, et comparaison des similarités avec le complexe **15b** (en bleu) dans le domaine de champ des aromatiques en encart.

Ces deux complexes présentent ainsi des propriétés très semblables ; dans cette série déjà, le scandium se différencie clairement, avec notamment en RMN ^{13}C un carbone *ipso* des phényles portés par le phosphore nettement déplacé vers les hauts champs et bien plus fortement couplé au phosphore, comme on peut le voir en **Figure 35**. De même, les carbones en position *meta* sont eux déplacés vers les bas champs, et leur figure de couplage se résume en un pseudo-triplet.

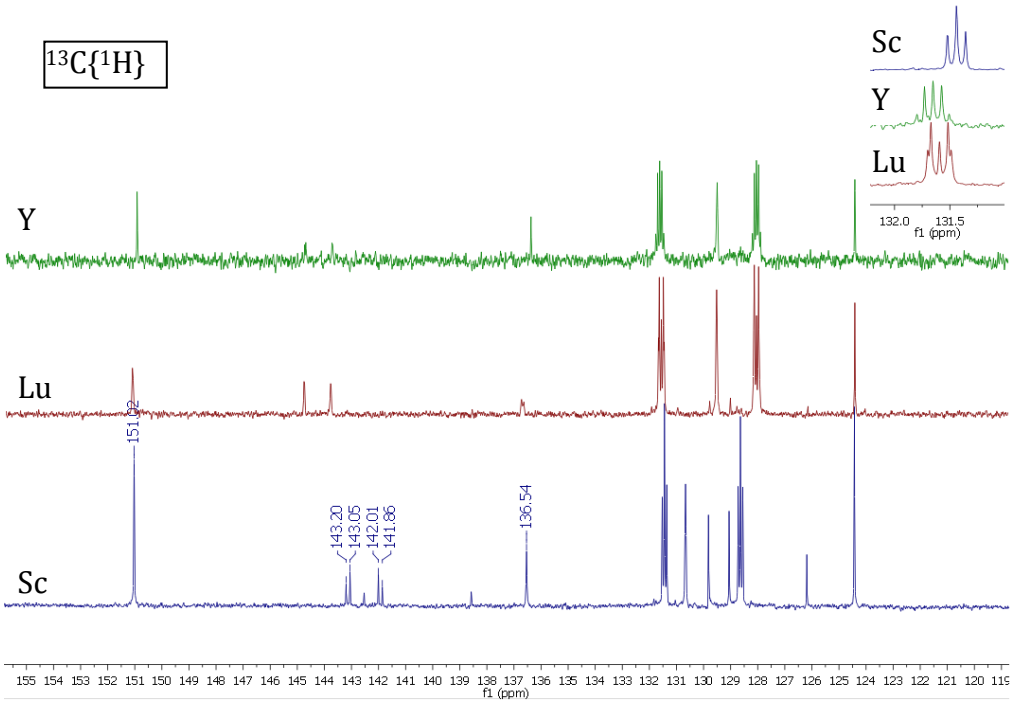
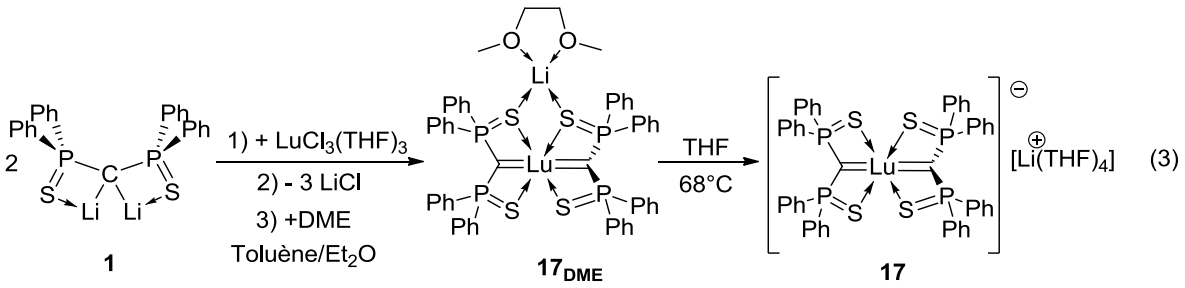


Figure 35 : Région aromatique du spectre RMN du carbone pour les complexes **2b**, **15b** et **16b**, et comparaison des figures de couplage pour les carbones *ortho* du ligand $DPPMS_2$. Dans le spectre RMN du scandium apparaissent également les signaux aromatiques du toluène, qui est présent dans la maille des cristaux du complexe **2b** dissous dans le THF d^8.

Ces considérations mettent en évidence des propriétés électroniques très voisines pour les complexes d'yttrium et de lutécium, qui se différencient clairement de celles du scandium. Ce fait est à mettre en relation avec le niveau énergétique et le rayon de densité maximale des orbitales 3d du scandium d'une part, et ceux des orbitales 4d et 5d de l'yttrium et du lutécium qui sont bien plus hautes en énergie, mais bien plus étendues également que ces premiers (cf Chapitre 1, II.1.2.). Si la différence entre ces deux types de noyaux est nette, à ce stade on ne peut pas conclure quant au sens de cette évolution : l'interaction ligand-métal est-elle meilleure dans le cas du scandium ou dans celui des éléments yttrium et lutécium ? La question sera reposée en partie I.3. de ce chapitre

I.1.2 *Complexe bis-carbénique de lutécium*

Lorsqu'un demi-équivalent de trichlorure de lutécium est ajouté à une solution de dianion **1** dans un mélange toluène/éther (équation 3), on observe un léger éclaircissement de la solution et la formation de sels blanchâtres. La RMN du phosphore révèle un mélange de produits, apparaissant sous forme de pics larges entre 26 ppm et 14 ppm.



(3)

Après séparation des sels, l'addition d'un excès de pyridine provoque une diminution du nombre de pics et de leur largeur. L'espèce majoritaire apparaît désormais à 17,8 ppm. Si du diméthoxyéthane est ajouté à la place de la pyridine, cela provoque le déplacement de toutes les espèces vers un composé unique ayant un déplacement à 19,1 ppm et la précipitation d'un produit blanc, qui est dissous à chaud dans le tétrahydrofurane. Cette solution donne après refroidissement des cristaux incolores qui se révèlent être composés du complexe bis-carbénique de lutécium **17** (équation 3, **Figure 36**), apparaissant en RMN du phosphore sous forme d'un singulet à 12,1 ppm. Lorsqu'un peu de tétrahydrofurane est ajouté avant le diméthoxyéthane, et que la dissolution-recristallisation est effectuée dans le tétrahydrofurane deutéré, aucune molécule de tétrahydrofurane non deutérée n'est visible, tandis qu'un équivalent de DME est présent. Ceci suggère que l'espèce précipitée est bien une espèce pour laquelle le lithium est solvaté par du diméthoxyéther, qui est par la suite remplacé par le tétrahydrofurane.

Une représentation de la structure du complexe **17**, obtenue par diffraction des rayons X à 220 K est présentée en **Figure 36**. Cette structure est remarquablement proche de celle obtenue pour les complexes $\mathbf{E_{Sm}}$ et $\mathbf{E_{Tm}}$ évoqués en début de Chapitre II (**Schéma 34**).

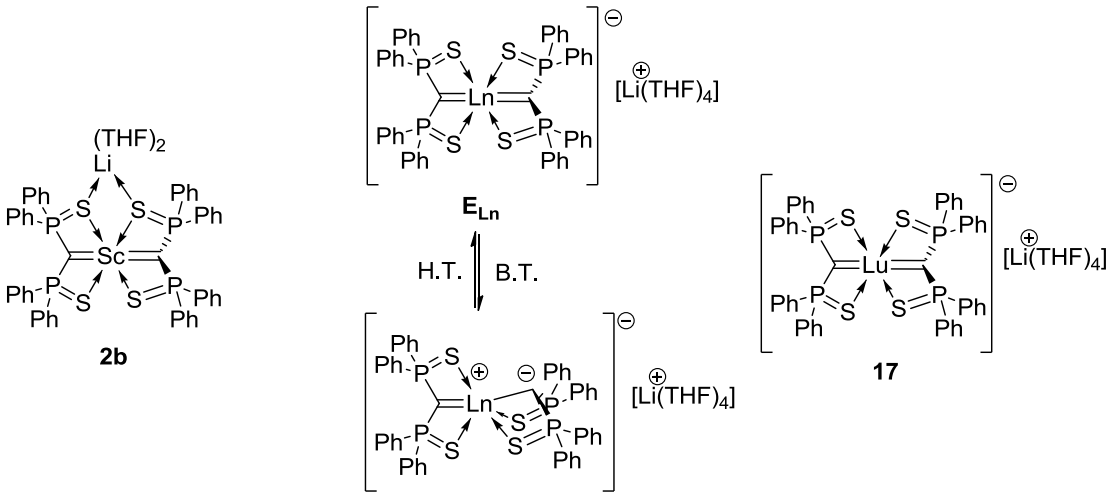


Schéma 34 : Représentations des espèces de la série des complexes biscarbéniques. Ln représente le samarium et le thulium.

Le cristal n'étant pas stable à très basse température, les données ont été acquises à une température de 220 K, ce qui peut expliquer en partie un certain

désordre dans cette structure. On remarque cependant la directionnalité de l'ellipsoïde porté par le carbone, qui contraste avec la sphéricité de ceux représentant les atomes de phosphores. On peut également noter l'angle autour du carbone PCP de 352°, inférieur à 360° et équivalente à ce qui est observé pour le complexe $\mathbf{E_{Sm}}$ à haute température ; l'angle C1-Lu-C1' de 162,0(3)° est également proche de celui mesuré sur l'analogue $\mathbf{E_{Sm}}$ (161,7(4)°). Ces éléments contrastent avec la « rigidité » et la symétrie observée dans le cas de **2b** à basse température (150 K), et pour lequel ce dernier angle mesure entre 173° et 177° en prenant en compte les erreurs quadratiques. Tous ces éléments laissent supposer une coordination dynamique du ligand similaire à ce qui a été observée pour les complexes $\mathbf{E_{Sm}}$ et $\mathbf{E_{Tm}}$. L'instabilité du cristal n'a cependant pas permis d'observer si une différenciation des deux carbones apparaît à basse température (**Schéma 34**).

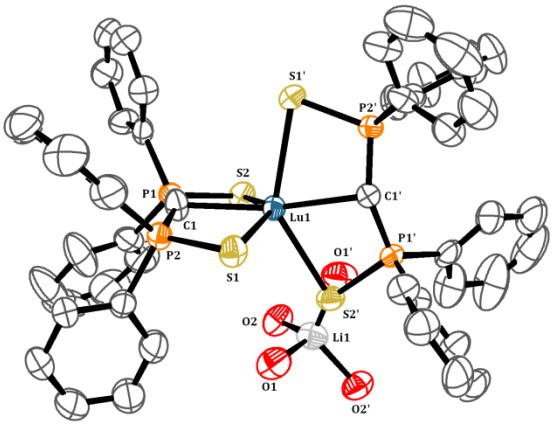


Figure 36 : Vue ORTEP du complexe **17**. Les données ont été acquises à 220 K. Les atomes d'hydrogène et les carbones des THF ne sont pas représentés. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : **Lu1-C1** 2,373(5), **Lu1-S1** 2,748(1), **Lu1-S2** 2,741(1); **C1-P1** 1,647(6); **C1-P2** 1,641(6), **P1-S1** 2,035(2), **P2-S2** 2,029(2), **C1-Lu1-C1'** 162,0(3), **S1-Lu1-S2** 139,30(4), **S1-Lu1-S1'** 89,62(6), **S2-Lu1-S2'** 104,47(7), **S1-Lu1-S2'** 96,37(5), **P1-C1-P2** 153,1(4), **P1-C1-Lu1** 99,3(3), **Lu-C1-P2** 100,1(3), somme des angles autour de C1 : 352,5°.

L'oscillation entre deux états de coordination du carbone serait ainsi également présent dans le complexe **17**, ce qui indiquerait une interaction carbone-métal moins énergétique que dans le cas du scandium. Il y a là un élément qui différencie lutécium et scandium, et rapproche ce premier des lanthanides.

Interrogeons-nous maintenant sur la possibilité que cette discontinuité se retrouve dans l'évolution de la structure du ligand. Une comparaison des distances au sein du ligand $DPPMS_2$ et entre le ligand et le centre métallique est représentée en **Figure 37**.

Si les distances P-C et P-S sont quasi-identiques pour toutes ces structures (de 1,647(6) Å à 1,652(3) Å et 1,645(8) Å pour Lu, Tm et Sm sur les distances P-C; de 2,035(2) Å à 2,032(1) Å et 2,032(1) Å sur les distances P-S), on observe une augmentation des distances S-Ln proportionnelle à l'évolution du rayon ionique du

centre métallique (2,748(1) Å à 2,7655(7) Å et 2,833(2) Å). Le complexe biscarbénique de scandium **3** s'inscrit dans cette évolution (on ne prend en compte que le côté du ligand PS qui n'est pas coordiné au lithium). La variation des distances carbone-métal augmente du scandium au samarium de 2,223(7) Å à 2,448(8) Å, sans pour autant s'éloigner significativement d'une évolution linéaire. On remarque cependant que les distances carbone-lutécium et carbone-thulium occupent des fourchettes de valeurs qui se recouvrent, (entre 2,358 et 2,388 Å pour le lutécium, entre 2,359 et 2.377 Å pour le thulium), mais que la distance carbone-lutécium semble un peu plus longue qu'attendu dans une évolution linéaire.

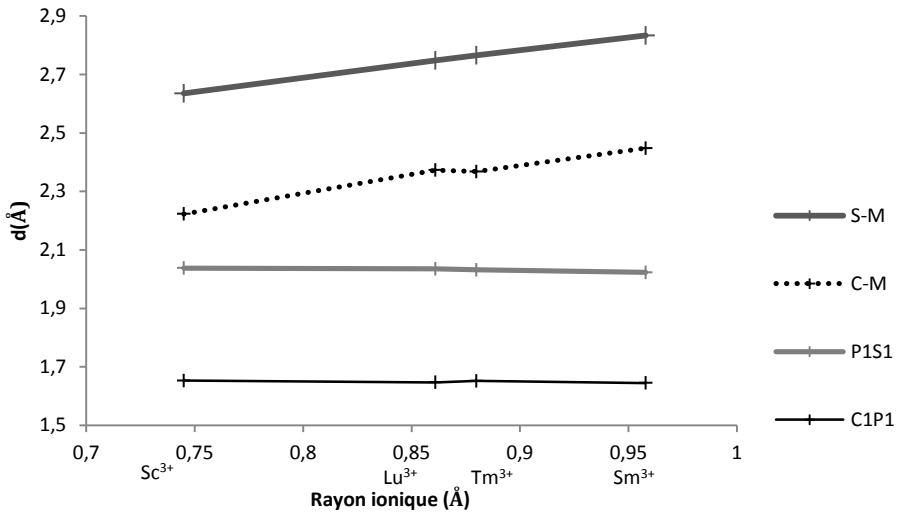


Figure 37 : Evolution des distances en fonction du rayon ionique des centres métalliques.

L'une des qualités du ligand $DPPMS_2$ est donc de s'adapter très facilement au rayon ionique des espèces qu'il coordine. Le seul écart qui peut être décelé concerne la distance carbone-métal, mais il faudrait étendre la série, ou obtenir des structures moins désordonnées pour conclure sur ce point.

Cette étude expérimentale montre donc une différenciation claire entre le scandium et les autres éléments du groupe 3 sur la base de l'évolution des déplacements chimiques au sein de ce groupe ; on peut également supposer une interaction carbone-scandium plus forte que dans le cas du lutécium, du samarium et du thulium, sur la base de l'absence de structure zwitterionique à basse température, et des similarités marquantes entre les structures du lutécium et du samarium à haute température qui différencient clairement ce groupe du scandium, plus structuré et rigide. Dans le premier cas, la structure d'énergie la plus basse présente certaines caractéristiques d'interactions directionnelles fortes ; dans l'autre, c'est une structure montrant une interaction ionique qui est mise en évidence à basse température, l'énergie thermique apportée permettant l'inversion rapide de cette structure. Il faudrait pour conclure sur ce point obtenir des informations sur la structure du complexe **2b** à plus haute température ; les calculs de la partie II du Chapitre II suggèrent que l'énergie à fournir n'est pas excessivement élevée (**Schéma 35**).

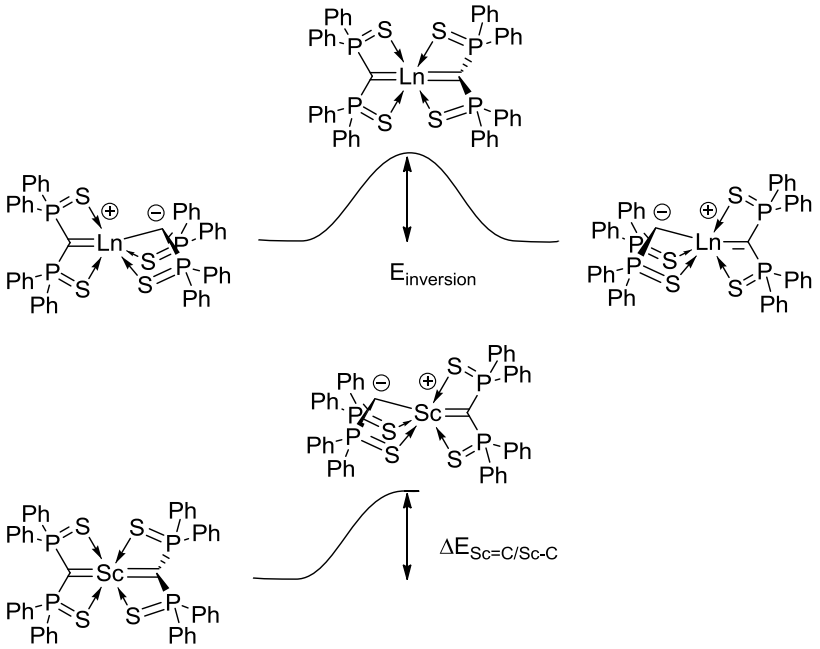


Schéma 35 : Représentations des deux situations de liaison envisagées pour rendre compte des observations cristallographiques.

Une modélisation permettant d'ores et déjà de confirmer une différence notable dans la manière dont le carbone interagit avec ces divers centres métalliques peut néanmoins apporter d'autres éléments à cette discussion.

I.2 Modélisation des complexes monocarbéniques de scandium, d'yttrium et de lutécium.

Les complexes **2b**, **15b** et **16b** constituant une série homogène, il a été décidé d'étendre l'étude NBO développée précédemment à ce groupe. Par souci de simplicité, les deux molécules de solvant coordinées à l'espèce **16b** ont été prises identiques (**Figure 38**, page 154).

Le numéro atomique élevé du lutécium oblige à prendre une base dotée d'un potentiel de cœur, même de petite taille, pour sa description ; il s'est avéré que les bases de Stuttgart avec potentiels de type « petit cœur » sont le seul type de bases ayant permis la convergence des calculs à la fois pour le scandium, l'yttrium et le lutécium. L'accord avec les paramètres structuraux du complexe **2b** est au moins aussi bon que ce qui a été obtenu avec un calcul tout électron en Def2QZVP, avec même une amélioration sur les distances soufre-scandium qui sont plus proches des données expérimentales. Cependant, l'utilisation de potentiels de cœurs avec un modèle NBO est discutable,[5] particulièrement lorsque la nature du centre métallique change, et des donations importantes des paires libres centrées sur le carbone notamment vers des orbitales de type Rydberg ont été observées dans tous les calculs. Quelques différences ont également été notées avec les calculs effectués en tout-électron sur le complexe **2.** Ces résultats sont tout de même présentés en **Figure 38**, page 154, et sont discutés rapidement ici.

Considérant le complexe **2b**, dans ce modèle la donation totale du carbone vers le scandium de 94 kcal/mol est la même que celle obtenue avec le modèle précédent, mais elle est partagée différemment entre les symétries σ et π : la donation σ passe de 54 kcal/mol en Def2QZVP à 66 kcal/mol en Stuttgart, au détriment de la donation π, ce qui fait une proportion de 70% de donation σ contre 57% dans le modèle précédent. La stabilisation totale au sein du dianion est assez proche dans les deux modèles (112 kcal/mol en utilisant les potentiels de Stuttgart contre 109 kcal/mol en base tout électron Def2QZ).

Gardant en tête ce biais, on peut cependant dire quelques mots des tendances observées. Du scandium à l'yttrium, l'indice de liaison de Wiberg diminue et passe de 0,45 à 0,35, la donation vers le métal reste constante (94 kcal/mol et 92 kcal/mol au total), mais la proportion de donation σ augmente, de même que les charges NBO. On a donc plusieurs éléments allant dans le sens d'une interaction plus ionique, d'après ce qui a été dit au chapitre III.

De l'yttrium au lutécium, l'indice de liaison de Wiberg est inchangé, de même que les charges portées par le ligand. Assez curieusement, la charge portée par le centre métallique chute brutalement de 0,1 e. En revanche, les interactions de stabilisation de la densité électronique au carbones sont très proches de celles décrites pour le scandium, avec seulement une légère chute des donations σ et π vers le métal. La charge portée par le carbone reste plus élevée que dans le cas du scandium, et de l'ordre de grandeur de ce qui est vu avec l'yttrium. Il semble donc ici aussi y avoir un caractère plus ionique dans l'interaction carbone-métal, mais qui ne se traduit pas nettement dans les interactions de donation carbone-métal.

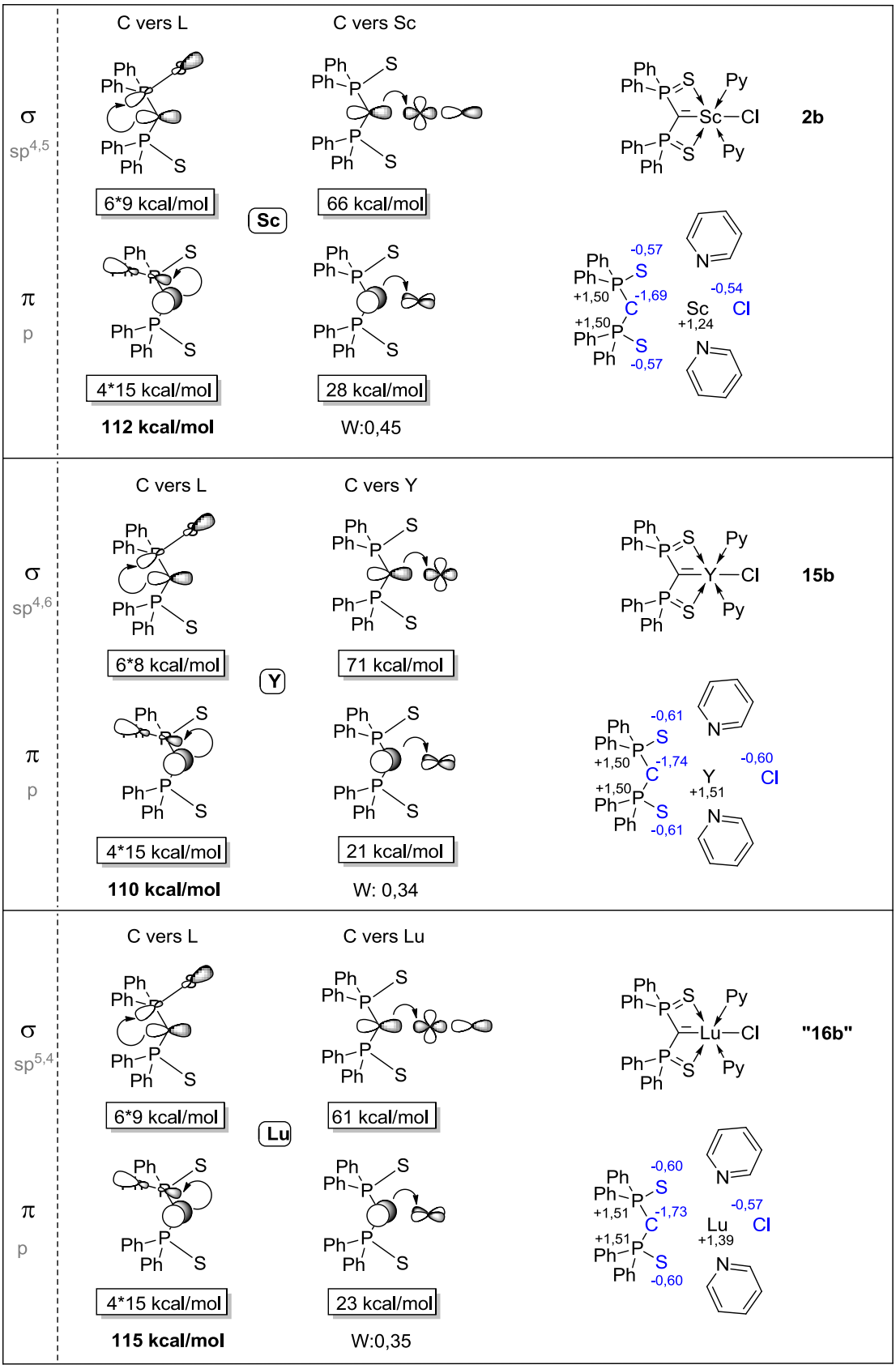

C vers L
C vers Sc
σ
sp4,5
6*9 kcal/mol
66 kcal/mol
Sc
2b
π
p
4*15 kcal/mol
28 kcal/mol
112 kcal/mol
W:0,45
C vers L
C vers Y
σ
sp4,6
6*8 kcal/mol
71 kcal/mol
Y
15b
π
p
4*15 kcal/mol
21 kcal/mol
110 kcal/mol
W: 0,34
C vers L
C vers Lu
σ
sp5,4
6*9 kcal/mol
61 kcal/mol
Lu
"16b"
π
p
4*15 kcal/mol
23 kcal/mol
115 kcal/mol
W:0,35

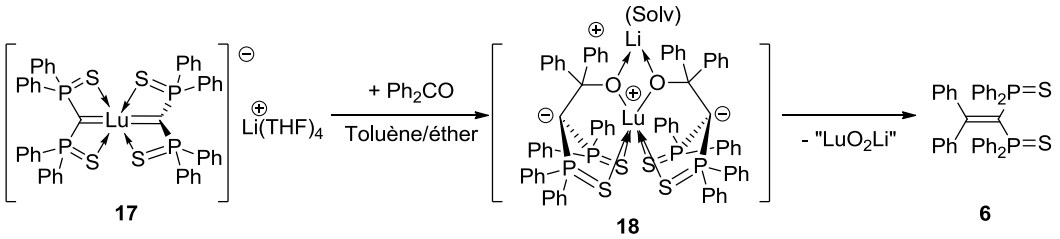
Figure 38 : Résultats des calculs NBO sur les complexes de scandium, lutécium et yttrium isostructuraux au complexe **2b**. Les bases et fonctionnelles utilisées sont précisées en annexe.

I.3 Réactivités

I.3.1 *Vis-à-vis de la benzophénone*

I.3.1.a Avec les complexes de lutécium

L'addition de deux équivalents de benzophénone au complexe **17** en solution dans le tétrahydrofurane provoque en RMN du phosphore l'apparition rapide de deux signaux à 42,7 et 44,7 ppm, d'intensité similaires, en même temps qu'une forte diminution du signal du complexe de départ. La décroissance progressive du signal à 44,7 ppm est accompagnée par l'apparition d'un nouveau signal RMN à 40,9 ppm, en même temps que la déposition de cristaux incolores dont la structure est représentée en **Figure 39**. Il s'agit d'un intermédiaire de la réaction pour lequel les deux dianions ont effectué une attaque nucléophile sur deux benzophénones, qui sont désormais partie d'un ligand tripode S-O-S. Un intermédiaire analogue avait été isolé avec le thulium et le samarium, avec un déplacement chimique de 50 ppm en RMN du phosphore dans le cas du samarium.



(4)

Lorsque la réaction est faite en présence de pyridine, c'est un autre intermédiaire à 43,0 ppm qui est observé en plus de celui à 42,7 ppm, qui est très minoritaire ; après 24h le signal à 43,0 ppm a disparu en faveur de celui à 42,5 ppm, et le signal du produit de couplage à 40,9 ppm commence à croître. Aucune déposition de cristaux n'est observée et l'avancement de la réaction est extrêmement lent. Ceci permet d'attribuer le signal à 44,7 ppm à l'espèce ayant cristallisée en présence de tétrahydrofurane.

La réactivité du complexe **17** contraste donc avec celle de son analogue au scandium **3**, pour lequel cette réaction se fait en l'espace d'une heure en présence d'un excès de benzophénone.

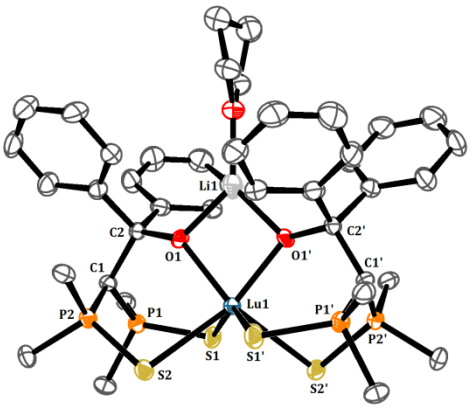


Figure 39 : Vue ORTEP du complexe **18**. Les atomes d'hydrogène et les carbones *meta* et *para* du ligand $DPPMS_2$ ne sont pas représentés. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : **Lu1-S1** 2,739(1), **Lu1-S2** 2,760(1); **Lu1-O1** 2,156(4), **Lu1-Li1** 3,01(2), **Li1-O1** 1,89(1), **C1-P1** 1,756(6); **C1-P2** 1,778(6), **C1-C2** 1,563(7), **P1-S1** 2,041(2), **P2-S2** 2,025(2), **C2-O1** 1,423(6), **S1-Lu1-S2** 86,61(4), **S1-Lu1-S1'** 147,30(7), **S2-Lu1-S2'** 109,88(6), **S1-Lu1-S2'** 74,68(4), **O1-Lu1-O1'** 77,3(2), **P1-C1-P2** 111,4(3), **P1-C1-C2** 116,3(4), **C2-C1-P2** 113,0(4), somme des angles autour de C1 : 340°.

I.3.1.b Avec l'yttrium

Lorsqu'un équivalent de benzophénone est ajouté à une solution de l'espèce **15b** $(DPPMS_2)YCl(Py)_2$ dans du tétrahydrofurane, la seule modification apportée au spectre RMN phosphore est le déplacement du signal du complexe de 12,8 ppm à 13,5 ppm, avec une constante de couplage yttrium-phosphore de 15 Hz inchangée (**Figure 40**, bas). Après deux jours à température ambiante, le milieu réactionnel est inchangé. L'addition d'un excès de benzophénone n'amène pas d'amélioration de l'avancement ; il faut un chauffage à 60°C pendant plusieurs jours pour voir l'apparition en RMN du phosphore de deux signaux, l'un à 40,9 ppm correspondant au produit de couplage, l'autre à 46 ppm non identifié.

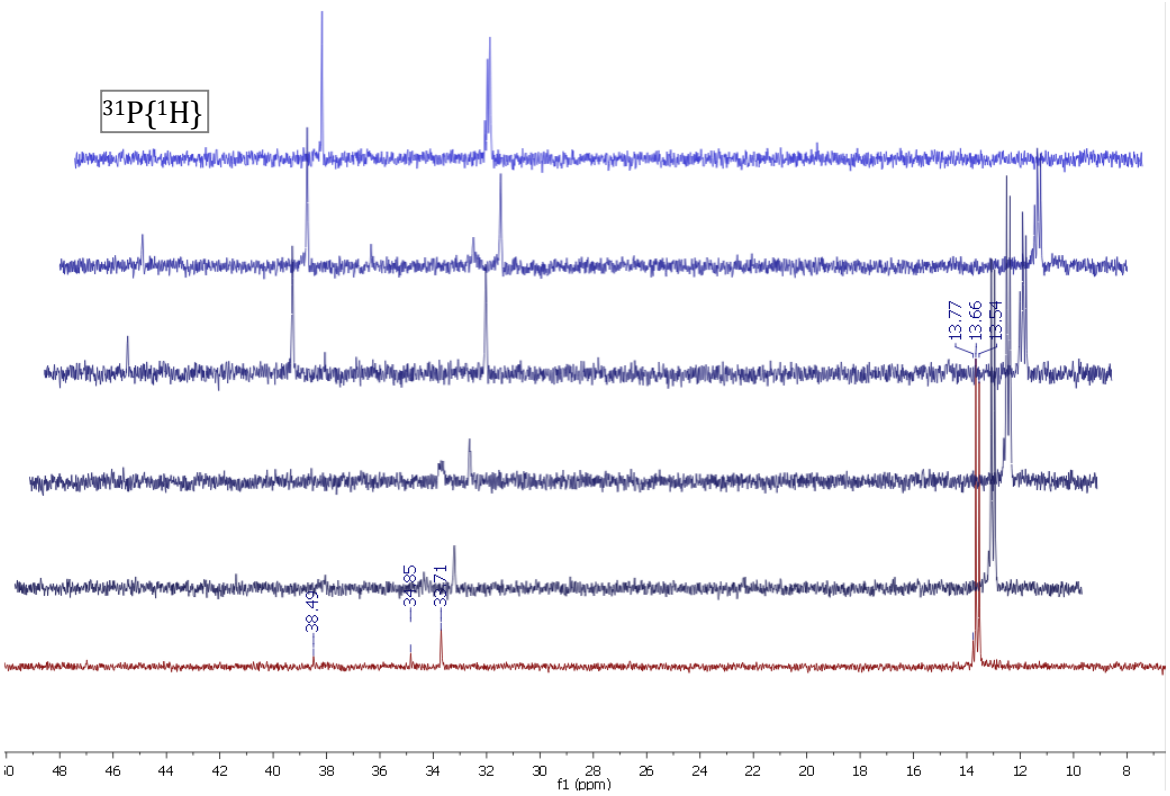


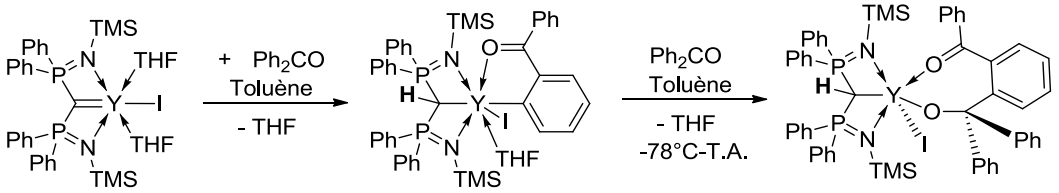
Figure 40 : Suivi de la réaction entre le complexe d'yttrium **16b** et la benzophénone en RMN du phosphore.

Au cours du temps, apparaissent également d'autres espèces, et notamment une caractérisée par un singulet à 38 ppm et un doublet très proche de celui de l'espèce de départ à 13,7 ppm. Cette espèce atteint jusqu'à 40% de l'ensemble des espèces phosphorées ; les déplacements chimiques en question ne sont pas sans rappeler l'alkylcarbène **4** qui a été obtenu avec le scandium, avec des déplacements de 33 ppm et 15 ppm; l'interaction médiocre du monoanion avec le centre métallique expliquerait l'absence de couplage entre le phosphore et l'yttrium. La RMN du proton montre un pic large à 2,2 ppm, qui est modifié par l'application d'un découplage phosphore et disparaît après hydrolyse du milieu réactionnel. Cette dernière donne par ailleurs 32% du produit de couplage et 67% du ligand neutre $DPPMS_2H_2$, ce qui confirme la présence d'une importante quantité de ligand n'ayant pas réagi, mais semblablement partiellement coordiné à l'yttrium si on en juge par la complexité du pic (**Figure 40**, haut).

Une chromatographie sur couche mince montre la présence de quatre produits différents, dont deux sont jaunes. Une colonne de silice permet de séparer les trois premiers, qui sont la benzophénone résiduelle (en excès), le ligand neutre $DPPMS_2H_2$ et le produit de couplage, qui est jaune. Le deuxième produit coloré reste fixé sur la colonne, et n'a pas pu être récupéré.

Bien que ce sous-produit n'ait pu être identifié, on peut se rappeler que des réactions autres que la réaction de couplage d'un alcène au dianion ont été observées dans le cas de l'yttrium par Liddle[6] (équation 5). Le fait que la benzophénone soit en

excès peut contribuer à augmenter la pression stérique au sein du complexe et être favorable à ce type de réaction ; l'augmentation de l'hydrolyse va également dans ce sens. Bien qu'il ne soit pas possible de conclure sur le produit de cette réaction, il est clair que l'yttrium diffère du scandium et du lutécium dans cette réactivité.



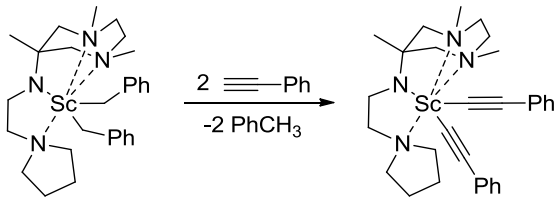
(5)

I.3.2 *Vis-à-vis d'un alcyne*

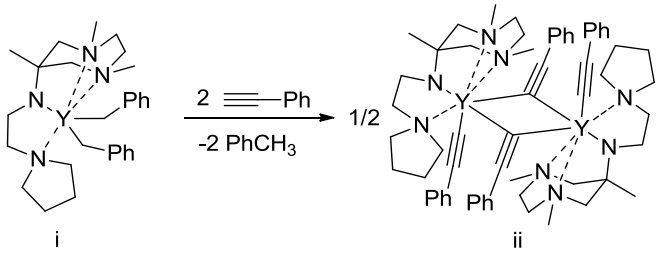
I.3.2.a ***Avant-propos***

Pour l'exploration de la réactivité des complexes **16** et **17**, il peut s'avérer judicieux d'utiliser un substrat qui puisse avoir deux types de réactivité : électrophile ou acide, et qui puisse de surcroît être intégré facilement à la sphère de coordination des complexes étudiés. Les alcynes sont tout désignés pour ce faire.

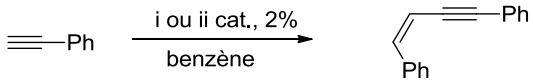
Une réactivité de type acide de Brønsted est généralement observée dans l'addition d'un alcyne terminal sur les complexes des éléments du groupe 3 porteur d'un ligand alkyl ou amidure dans un premier temps (équation 12 et 13).[7,8]



(12)



(13)



(14)

Une fois l'alcyne terminal déprotonné, et coordiné au centre métallique, il peut se produire une addition nucléophile sur un autre équivalent d'alcyne, cette fois utilisé comme électrophile (équation 14),[8] ou une autre espèce insaturée tel un isonitrile.[9]

Dans certains cas, en particulier en présence d'un encombrement stérique important, il peut y avoir des réactions de couplages de deux alcynes au sein d'un dimère (**Schéma 36**).[10]

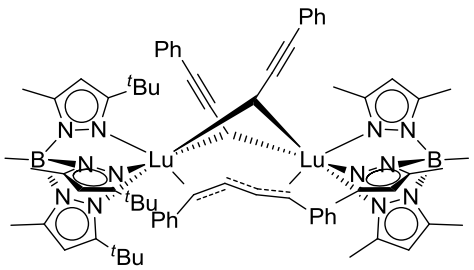


Schéma 36 : Exemple d'alcynes couplés au sein d'un complexe dimérique

Si un ligand de type phosphure ou alkoxyde est présent dans la sphère de coordination, c'est une addition sur l'alcyne qui a lieu avant sa déprotonation (**Schéma 37**).[11,12]

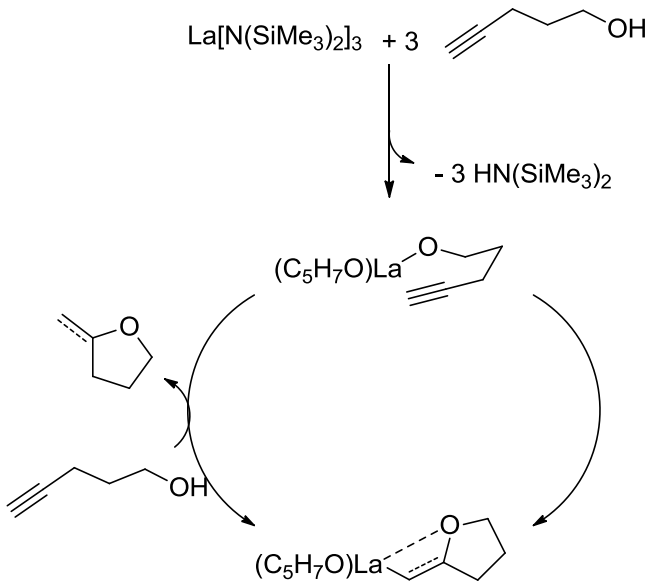
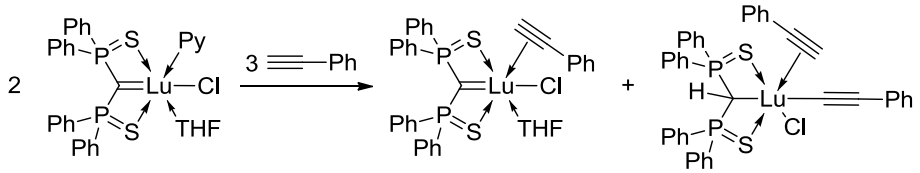


Schéma 37 : Cycle catalytique d'hydroalkoxylation d'un alcyne.[12,13]

Enfin, la réactivité des alcynes sur les espèces de type alkylidène de terres rares n'a pas encore été explorée ; cependant si on se réfère à ce qui a été fait avec des alkylidènes des métaux d^0 les plus proches (titane, zirconium), seuls les alcynes non terminaux sont utilisés dans des réactions de polymérisation vivante. On ne pourra donc tirer de conclusion relative à l'existence d'un caractère alkylidène, mais uniquement une comparaison dans le comportement nucléophile à des espèces de type phosphure ou alcoolate.

I.3.2.b Réactivité des complexes de lutécium

Lorsque deux équivalents de phénylacétylène sont ajoutés à une solution du complexe **16b** dans le tétrahydrofurane, la RMN du phosphore montre en premier lieu la formation d'un produit phosphoré apparaissant à 33,5 ppm, dans une proportion 1 pour 1 avec le produit de départ à 11,6 ppm, caractérisé par un singulet à 11,3 ppm en l'absence de phénylacétylène (équation 15, espèce **19**).



(15)

Ce léger shift n'est pas sans rappeler ce qui est observé lorsque la pyridine remplace le THF sur le complexe $(DPPMS_2)ScCl(THF)_2$. La RMN du proton montre par ailleurs l'élargissement du signal correspondant au THF et à la pyridine coordinés en **16b** ainsi qu'un déplacement du signal des protons en position 2 de la pyridine de 0,05 ppm (**Figure 41**). Il semblerait que le phénylacétylène se coordine au lutécium ; on voit apparaître en RMN du proton deux singulets assez larges à 3,28 ppm et 3,43 ppm, assez proches du produit de départ à 3,52 ppm. Une bosse large à 2,6 ppm, correspondant à un proton PCHP comme montré par une expérience de découplage du proton est également visible. Ce déplacement vers les champs faibles par rapport au mononanion libre (1,5 ppm) suggère la coordination de cette espèce à un atome de lutécium. La région des aromatiques montre une diminution des signaux des protons de l'espèce **16b**, qui sont décalés de 7,5 ppm à 7,7 ppm ; les protons aromatiques du phénylacétylène sont toujours présents, mais de nouveaux signaux sont visibles à 7,15 ppm, 7,20 ppm et 7,45 ppm qui se superposent aux protons de la position *ortho* du phénylacétylène. Le phénylacétylène a en partie déplacé les molécules de solvant coordinées au lutécium, et a également protoné une partie du complexe **16b** (équation 15, espèce **20**).

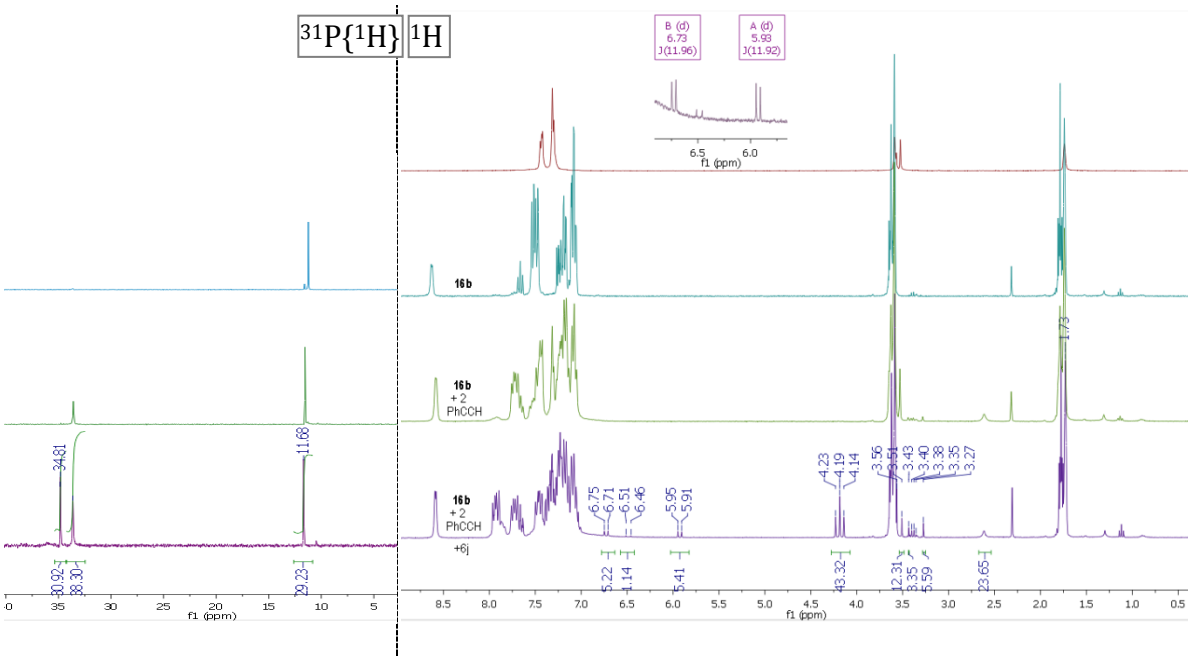
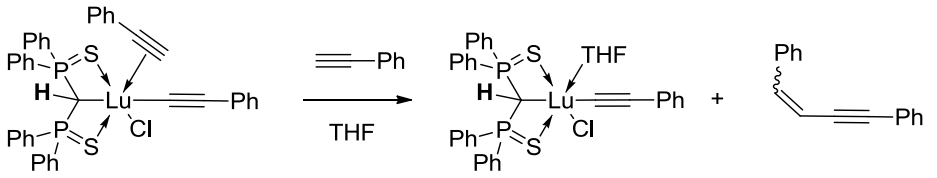


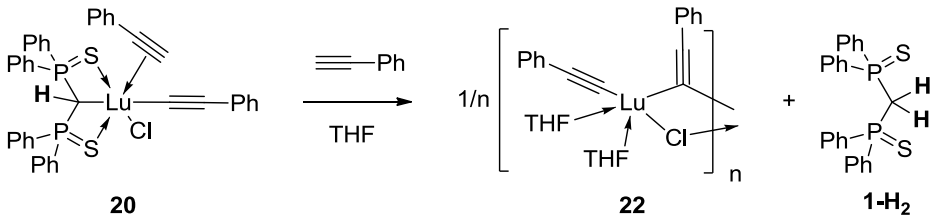
Figure 41 : Suivi en RMN ^1H et ^{31}P de la réaction de couplage d'alcyne sur le complexe de lutécium **16b**. En encart est présenté un grossissement des protons éthyléniques.

Si on laisse le milieu réactionnel évoluer pendant une semaine, il ne reste plus que trois produits phosphorés à 34,8 ppm, 33,6 ppm et 11,6 ppm en RMN du

phosphore, dans des proportions d'environ 1:1:1. La RMN du proton permet d'attribuer le signal à 34,8 ppm à de l'hydrolyse complète du dianion, avec l'observatin d'un triplet à 4,19 ppm couplant avec une constante $^2J_{PH}$ de 12 Hz qui correspond à des protons P-CH_2-P (équation 17). Le proton PCHP est également visible à 2,6 ppm, et intègre pour un peu plus de la moitié des protons PCH_2P. Il reste un peu d'alcyne libre, à 3,51 ppm, et on observe deux signaux à 3,43 ppm et 3,27 ppm, plus résolus que précédemment, qui suggèrent qu'il reste de l'alcyne coordiné. Deux doublets qui présentent des intégrations égales sont également visibles à 5,92 ppm et 6,73 ppm, avec une constante de couplage de 12 Hz. Ils ne sont pas sans rappeler les deux protons du produit de couplage de deux alcynes pour former un but-1-ène-3-yne **21** (équation 16) ; il s'agirait de la configuration Z (5,9 ppm et 6,7 ppm avec un couplage de 12 Hz),[8] mais la configuration E[14] est présente également en moindre quantité, avec un doublet à 6,49 ppm et une constante de couplage de 16 Hz (l'autre proton étant usuellement vu aux alentours de 7,0 ppm, il est ici masqué par les aromatiques des espèces phosphorées). La proportion entre les deux isomères serait de 1 pour 4,5. La somme des intégrations des protons des espèces Z, E, alcyne libre et alcyne coordiné représente un peu moins de la moitié de l'intégration des protons PCHP et PCH_2P.



(16)



(17)

On remarque également qu'à ce stade, il n'y a plus aucun signal du complexe de départ dans la zone des aromatiques de 7,55 ppm à 7,47 ppm, ce qui suggère que le dianion porté par l'espèce **20** à 11,6 ppm (équation 16) est dans une conformation différente de celle du produit de départ.

Si les produits de couplages n'ont pas été isolés, ces premières observations sont plutôt encourageantes, et amènent plusieurs réflexions :

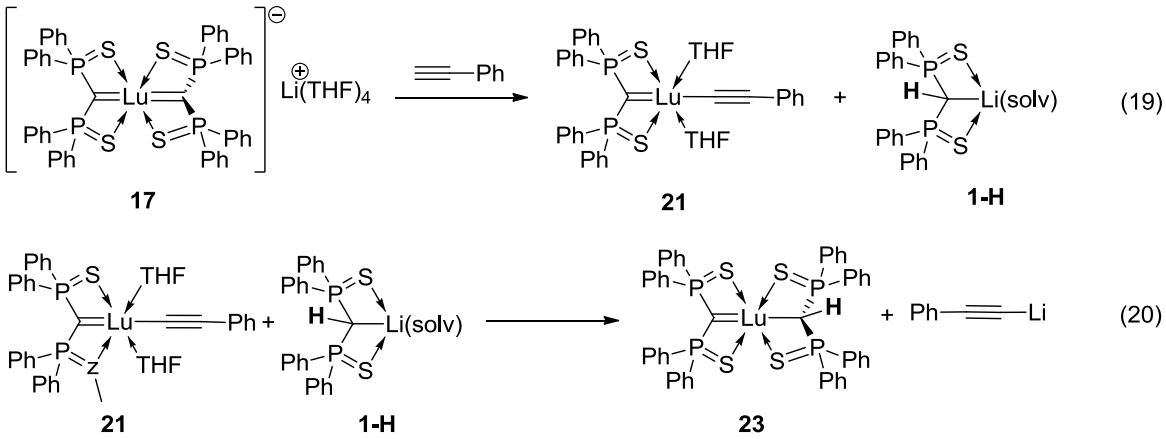
- Le dianion est capable de déprotonner un alcyne, et de rester coordiné sous forme monoanionique pour garder une stabilisation du lutécium.

- Une réaction de couplage d'alcyne peut se faire sur le centre métallique, mais elle n'est pas catalytique car la dernière étape, qui consiste en une protonation de l'alcène formé par un équivalent supplémentaire d'alcyne, est en compétition avec la protonation du monoanion en ligand neutre (équations 16 et 17).

Il est également possible qu'il y ait dans le milieu des espèces de type $[(PhCC)_xLuCl_k]_n$ telle l'espèce **22** (équations 17) ; en effet tous les protons sont amenés par l'alcyne initial, et le fait qu'il y ait autant d'hydrolyse en plus du couplage suggère la présence de lutécium coordiné non par des espèces phosphorées mais par des alcynures, sans doute sous forme polymérique étant donné le faible encombrement stérique apporté par le phénylacétylénure.

- La réaction de couplage est plutôt lente, ce qui suggère une certaine stabilité de l'interaction entre le lutécium et l'alcyne déprotoné ; il est possible d'introduire un autre substrat plus réactif que l'alcyne neutre lui-même, de manière à éviter les réactions acido-basiques. On peut également espérer qu'il sera plus réactif si le lutécium est par ailleurs stabilisé par un carbène en position *trans*, et non un monoanion.

Il a donc été entrepris une réaction similaire, partant du complexe biscarbénique de lutécium **17**.



L'addition d'un équivalent de phénylacétylène à une suspension de complexe biscarbénique de lutécium **17** dans le tétrahydrofurane provoque l'apparition rapide d'un signal à 38,3 ppm en RMN du phosphore, et un déplacement du signal du complexe de départ de 11,8 ppm à 11,5 ppm (équation 19, espèces **1-H** et **21** ; **Figure 42**). L'intégration relative de ces signaux est de 1 pour 0,75 respectivement. La RMN du proton confirme que l'espèce à 38,3 ppm est du monoanion libre avec un signal à 1,49 ppm, et le phénylacétylène est en grande partie consommé. L'anion du phénylacétylène est ainsi un meilleur ligand que le monoanion en présence d'un dianion coordiné, et lorsqu'un équivalent de lithium est présent en solution.

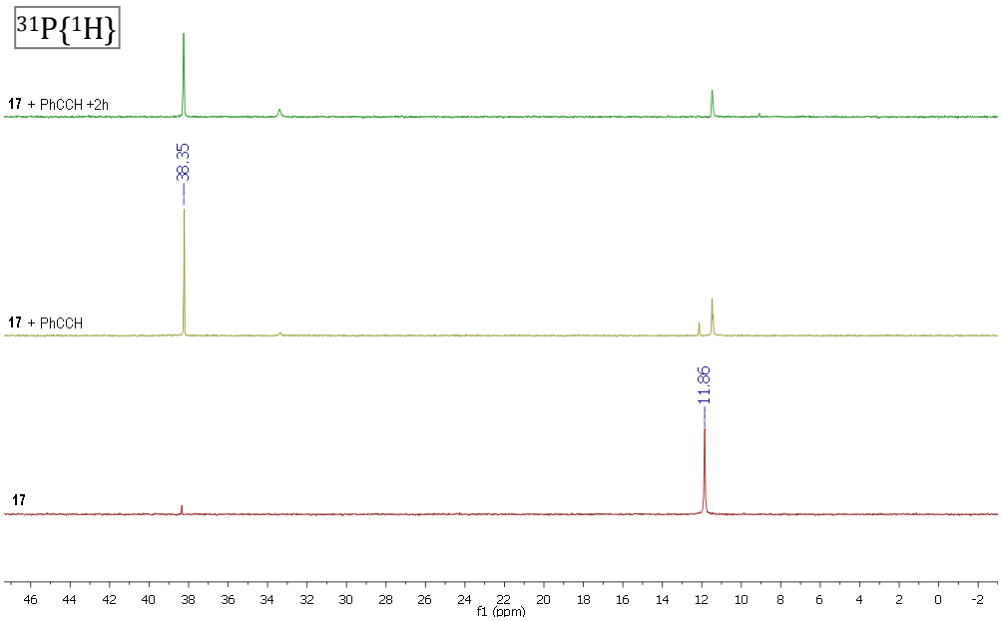


Figure 42 : Suivi en RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ de la réaction entre le complexe **17** et des alcynes avec addition d'un puis deux équivalents de benzophénone

Un troisième produit secondaire est présent en proportion de 10%, il s'agit du complexe carbène-monoanion, qui apparaît sous forme d'une bosse à 33,8 ppm et d'un singulet à 12,3 ppm, de même intensité. Ce fait est confirmé par la RMN du proton, qui montre également un signal large et de faible intensité à 2,6 ppm, correspondant au proton PCHP coordiné. On a donc un échange possible entre du monoanion et du phénylactéylénure autour du lutécium (équation 20).

Des essais préliminaires d'addition de benzophénone à ce stade n'ont pas montré de réaction de couplage, ni de formation de l'intermédiaire oxométalate observé sur le complexe **15**. De manière plus générale, il semble assez difficile de contrôler la sélectivité de l'hydrolyse ; les deux ligands $DPPMS_2$ d'un même complexe sont protonés simultanément, et il faut un temps relativement long pour qu'un retour du système à des espèces coordinées par un monoanion se forment.

I.4 Conclusion.

Ces premiers éléments de réactivité montrent en premier lieu une différenciation claire du caractère nucléophile du ligand $DPPMS_2$ en fonction de la nature du centre métallique. Si l'assistance du cation lithium est nécessaire dans le cas du bis-carbène de scandium pour que la réaction se fasse dans un temps raisonnable, elle n'est plus suffisante dès lors que le métal est du lutécium. De la même manière, la réactivité des espèces portant un unique ligand $DPPMS_2$ et en l'absence de lithium est inhibée par le changement du scandium en yttrium ; L'augmentation du caractère ionique de l'interaction carbone-métal diminue la nucléophilie du centre PCP.

En revanche, ce caractère ionique permet une déprotonation efficace des alcynes, ce qui permet de générer des espèces actives pour le couplage d'alcynes en 1-but-3-ényle. S'il reste beaucoup à faire pour l'amélioration et l'élucidation de ce

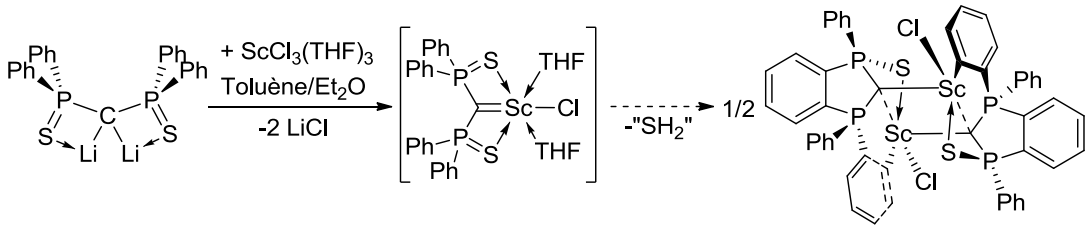
mécanisme, il a été souligné la capacité du monoanion du ligand $DPPMS_2$ de stabiliser un centre lutécium porteur d'un ligand alcyne, en même temps que l'influence de la présence d'un ligand $DPPMS_2$ dans la sphère de coordination du lutécium sur la labilité de ce ligand monoanionique.

Ces quelques éléments promettent des développements intéressants pour la chimie des complexes d'yttrium et de lutécium porteurs du ligand $DPPMS_2$. Ainsi, si l'on s'assure de l'auto-génération d'une fonction suffisamment basique pour déprotoner le phénylacétylène sans que le monoanion soit impliqué, on peut espérer construire des cycles catalytiques : addition d'alcyne à un époxyde et ouverture du cycle, couplage d'un alcyne à un alcène…

II Diversification du motif DPPMX$_2$

II.1 Réactions inattendues

Lors de la synthèse du complexe **2** (DPPMS$_2$)ScCl(solv)$_2$, si la pyridine n'est pas ajoutée mais que la solution résultante est concentrée lentement après élimination des sels de lithium dans des conditions rigoureusement anhydres, la coloration jaune s'intensifie, puis des cristaux incolores se déposent (équation 21). Une étude par diffraction de rayons X donne la structure présentée en **Figure 43**. Ce même produit a été obtenu par ailleurs lors d'autres tentatives de cristallisation de l'espèce **2a** par d'autres techniques. Dans la solution, l'espèce **2a** à 9 ppm est toujours présente, en même temps que d'autres produits non identifiés formant une bosse large, hérissée de nombreux pics dans une région s'étendant de 33 ppm à 23 ppm.



(21)

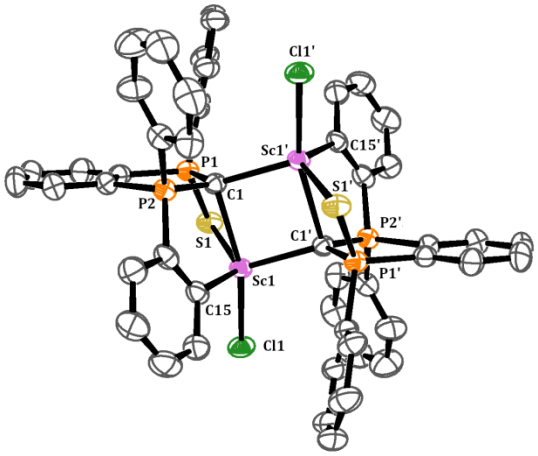
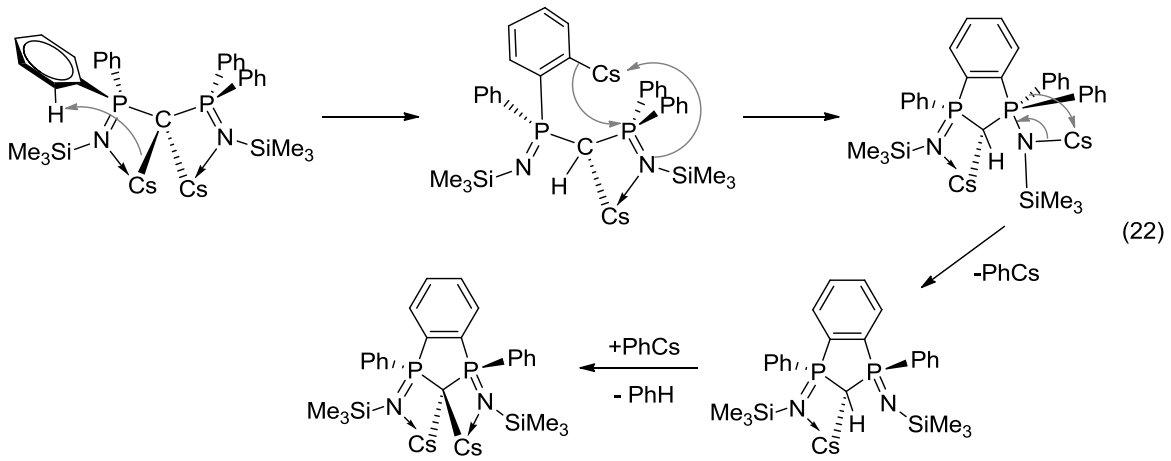


Figure 43 : Vue ORTEP de l'espèce **24**. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : **Sc1-C1** 2,253(3), **Sc1'-C1** 2,397(3), **Sc1-C15** 2,285(3), **Sc1-S1** 2,596(1), **Sc1-Cl1** 2,385(1), **P1-C1** 1,727(3), **P2-C1** 1,723(3), **P1-S1** 2,018(1); **C1-Sc1-Cl1** 108,30(8), **C15-Sc1-S1** 131,1(1), **C15-Sc1-C1'** 110,5(1), **C15-Sc1-C1** 80,4(1), **P1-C1-P2** 108,2(2).

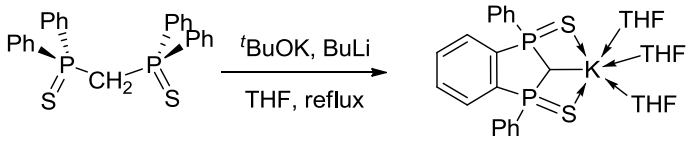
Cette réaction n'est pas sans rappeler celle qui a été décrite par Harder en 2009 (équation 22).[15] Sur un dianion bis-(iminophosphoranyl)méthanediure, une tentative de substitution des cations lithium par du césium s'est soldée par une cyclisation du ligand et l'élimination d'un groupement phényle sur l'un des phosphores. Il a été postulé une activation d'une liaison C-H en position *ortho* d'un groupement phényle, puis l'addition

de ce phényle sur le phosphore opposé, entraînant l'élimination d'un équivalent de phénylure.



(22)

Plus récemment, une réaction apparentée a été observée à partir du ligand $DPPMS_2H_2$ (équation 23)[16] dans les conditions d'orthométallation des aryles.



(23)

Si trois équivalents de base sont ajoutés, on forme l'espèce dianionique , le carbone PCP ne portant plus d'atome d'hydrogène.[3]

Le mécanisme réactionnel proposé s'appuie sur l'isolation de la structure polymérique de l'anion potassique représenté en **Schéma 38**.

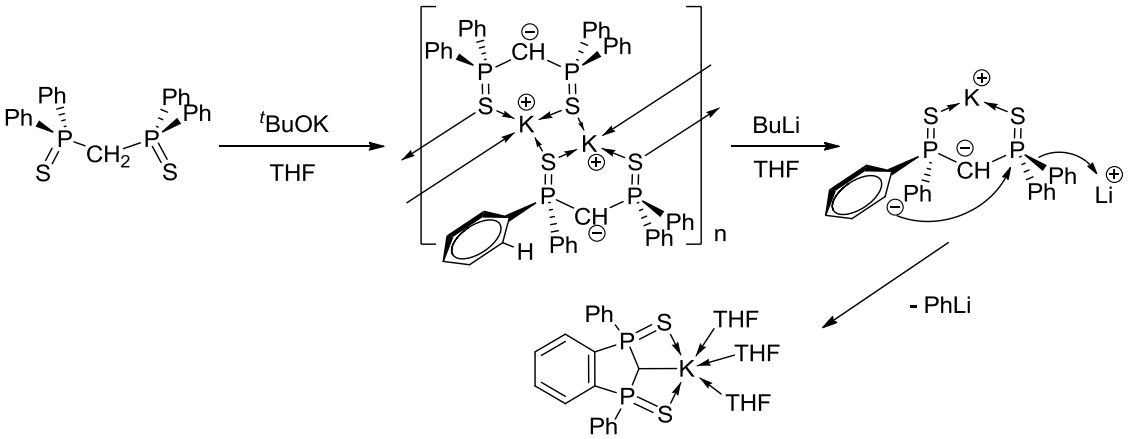


Schéma 38 : Mécanisme réactionnel rendant compte de la cyclisation du monoanion du bis(diphénylthiophosphinoyl)méthane.

Dans notre cas, la réaction est assez différente, puisqu'il y a deux activations C-H, et que formellement, un équivalent de sulfure d'hydrogène est perdu, plutôt qu'un phénylure. Cette espèce n'est pas générée, étant données les conditions basiques dans

[3] Jean-Christophe Tourneux, thèse de science, CEA, 17 février 2012

lesquelles la réaction se fait. En revanche, la présence en RMN du phosphore de cette une bosse large, hérissée de nombreux pics dans la zone caractéristique du monoanion coordiné peut suggérer l'existence de ligand $DPPMS_2$ monoprotonné. La largeur de la bosse suggère des espèces phosphorées polymériques ou en échange. La présence de ces espèces protonnées dans la solution en fin de transformation et en quantité importante suggère une assistance par le complexe **2a** lui-même**,** qui en se dégradant piège également les anions sulfure. Considérant l'aptitude du complexe **2b** à former des tétramères qui a été mise en évidence lors de la réaction de métala-Wittig, on peut envisager un schéma réactionnel comme suit :

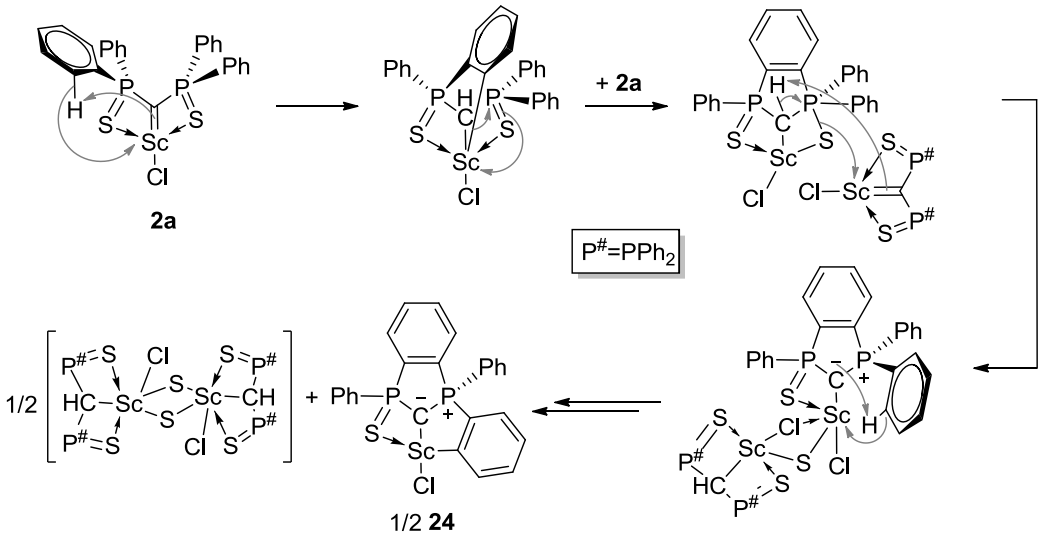


Schéma 39 : Schéma réactionnel proposé pour la réaction de déhydrodésulfuration-cyclisation du complexe **2a**, pour lequel les molécules de solvant coordiné ne sont pas représentées.

Finalement, l'étape différenciant ces mécanismes n'est pas la déprotonation, indépendante de la coordinance du dianion, mais bien l'attaque du phénylure sur le phosphore opposé. Dans cette étape, l'assistance du scandium pour la détermination de la nature du groupe partant paraît cruciale, et ce n'est qu'en dernier lieu qu'une interaction scandium-phénylure est établie.

Par ailleurs, lors de diverses tentatives pour substituer le chlorure par un méthyle, ou de déprotonation d'un phosphure, la désulfuration partielle ou complète du ligand, accompagnée de son hydrolyse, a souvent été observée comme réaction secondaire. Il semblerait que la fonction thiophosphine ne soit pas suffisamment résistante aux nucléophiles forts et aux réducteurs. Si la cyclisation du ligand, ou encore la génération progressive de sulfure peuvent être des phénomènes intéressants, le fait que dans notre cas ce processus génère deux protons est gênant, puisque cela entraîne la dégradation des fonctions carbènes résiduelles. Il est donc souhaitable de remplacer la fonction thiophosphine par une autre, plus résistante mais qui puisse assurer la fonction de chélation et de stabilisation qui caractérise notre ligand.

Lors de sa thèse de science dans notre laboratoire, Hadrien Heuclin a développé le dianion analogue du bis(thiophosphinoyl)méthanediure, mais porteur de fonctions oxyde.[4] L'étude de la chimie de coordination de cette espèce avec le scandium (**Figure 44**, droite) a montré que la présence de deux oxydes de phosphine localise une part importante de la charge sur les oxygènes ; les structures résultantes sont polymériques, les atomes d'oxygène pontant entre deux trications. D'autre part, Harder a isolé un bis(diphénylphosphinoborane)-méthanediide (**Figure 44**, gauche) stabilisé par un ion calcium.[17]

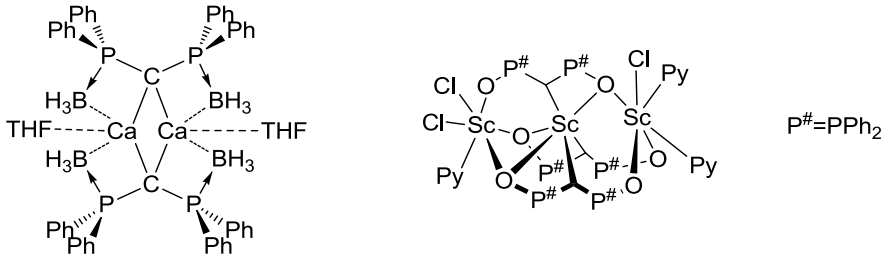


Figure 44 : Deux exemples de dianions symétriques stabilisés par des fonctions phosphinoborane[17] (gauche) ou oxyde de phosphine (droite).

A la vue de ces résultats, il a été envisagé la synthèse d'un dianion porteur d'un groupement oxyde de phosphine et d'un autre groupement phosphinoborane, dans l'espoir que la fonction phosphinoborane permette de laisser suffisamment de densité électronique sur le carbone pour effectuer une coordination efficace. Les premiers résultats de cette étude sont présentés dans ce qui suit

II.2 Synthèse du ligand (diphénylphosphinoborane)-(diphényloxophosphinoyl)méthane et ses ions.

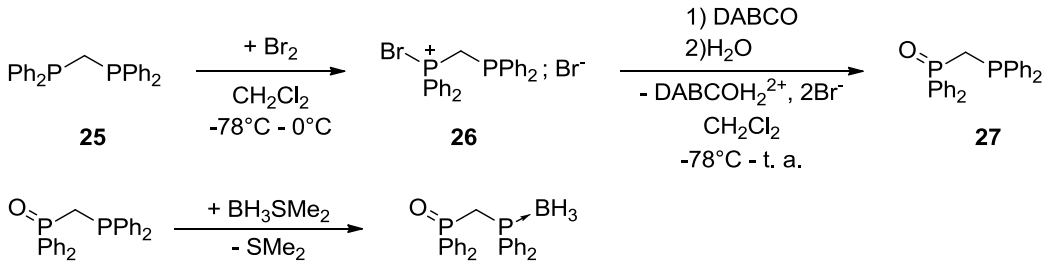
La plupart des espèces portant à la fois les fonctions phosphinoborane et oxyde de phosphine peuvent être synthétisées suivant deux types de stratégie : par couplage de deux molécules portant chacune de l'une des deux fonctions en question, ou par modification d'une molécule diphosphorée. La première méthode consiste essentiellement en la formation d'une liaison carbone-phosphore,[18] ou encore la formation d'un cycle triazole.[19] Pour la seconde méthode, il s'agit de réduire sélectivement un bis-oxyde de phosphine,[20,21] ou oxyder sélectivement une diphosphine après[22] ou avant[23] boration. Le bis(diphénylphosphino)méthane, désormais noté DPPM étant un produit de départ abondant et peu coûteux, la dernière option a été choisie.

II.2.1 *Ligand neutre*

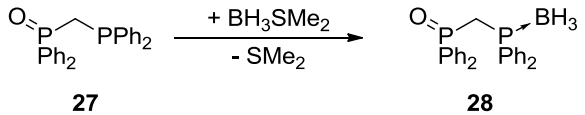
La synthèse de l'espèce diphénylphosphonyl-diphénylphosphinoboranyl-méthane (notée $PBPOMH_2$) se fait en deux étapes à partir du bis-(diphénylphosphino)méthane (DPPM). Les conditions de la première étape sont une

[4] Hadrien Heuclin, thèse de science, Ecole Polytechnique, 2 octobre 2012

amélioration de la réaction de Kirsanov effectuée par Leïla Boubekeur au cours de sa thèse au laboratoire en 2006. L'addition à froid (-78°C) d'un équivalent de dibrome à une solution de DPPM **25** (équation 24) dans le dichlorométhane provoque l'apparition d'une coloration jaune claire, qui s'atténue avec le temps. Après une demi-heure d'agitation à -78°C et retour à 0°C, essentiel à la réaction en raison de la faible solubilité du dibrome dans le dichlorométhane froid, la monobromation de la diphosphine de départ est contrôlée par RMN. Cette espèce **26** est caractérisée par deux doublets à -22,8 ppm et 58,5 ppm, avec une constante de couplage de 80 Hz. La solution est rapidement ramenée à -78°C ; avant l'addition d'un équivalent d'eau en présence d'un équivalent de diaminobicylcooctane (DABCO) (équation 24). La formation d'un précipité blanc abondant marque la formation de l'oxyde de phosphine **27** et du sel diprotonné du DABCO, qui est filtré. Le filtrat montre en RMN du phosphore une espèce majoritaire caractérisée par deux doublets, à -28,7 ppm et 27,4 ppm, avec une constante de couplage $^2J_{PP}$ de 50 Hz. Les sous-produits sont la DPPM de départ et sa forme totalement oxydée, dans un rapport 82%-12%-12%, ce qui s'explique par un équilibre entre les diphosphines non bromée, monobromée et dibromée. Il est important de remonter en température pour initier la réaction, mais tout aussi important de ne pas rester longtemps à cette température pour ne pas laisser le système atteindre son équilibre.



(24)



(25)

Le solvant est changé pour du tétrahydrofurane, puis un équivalent d'adduit diméthylsulfure-borane est ajouté à froid (-78°C) (équation 25). La RMN du phosphore montre un doublet dissymétrique à 21,7 ppm, avec une constante $^2J_{PP}$ de 22 Hz, et une bosse large centrée à 14,9 ppm mais s'étalant entre 15,9 et 13,8 ppm (espèce **28**). La dissymétrie du doublet suggère qu'il reste de la DPPM bis-oxydée, dont le déplacement RMN est très proche (21,8 ppm). La bosse large peut également masquer la présence du bis adduit phosphine-borane qui l'accompagne. Une chromatographie sur couche mince confirme la présence de trois produits différents ; divers systèmes de solvants sont testés pour une cristallisation sélective, sans succès. Les produits sont donc séparés par chromatographie sur colonne. Le $PBPOMH_2$ **28** est isolée avec un rendement de 53%.

La structure de cette espèce a été déterminée par diffraction de rayons X ; une représentation est donnée en **Figure 45**.

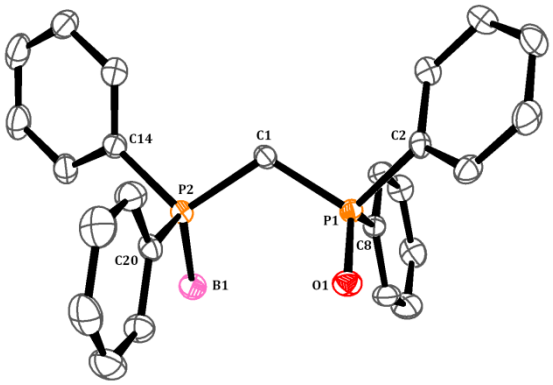


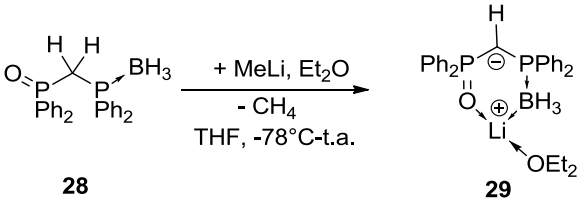
Figure 45 : Vue ORTEP de l'espèce **28**. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : **C1-P1** 1,821(3), **C1-P2** 1,829(3), **P1-O1** 1,493(2), **P2-B1** 1,914(3), **P1-C2** 1,811(3), **P1-C8** 1,808(3), **P2-C14** 1,816(3), **P2-C20** 1,814(3), **P1-C1-P2** 114,7(1), **O-P1-P2-B** 75,2.

Les distances PO et PB sont très proches des moyennes observées dans la base de donnée de Cambridge (1,495 Å et 1,919 Å respectivement). Les protons portés par le carbone C1 apparaissent en RMN ^{1}H sous forme d'un doublet de doublet à 3,34 ppm dans le dichlorométhane deutéré, avec des constantes de couplage $^2J_{PH}$ de 10 Hz (PB)[24] et 12Hz (PO).[25] Ce déplacement chimique est similaire à celui observé sur le ligand $DPPMS_2H_2$, ce qui est plutôt encourageant quant à la suite de notre étude. Les protons portés par le bore apparaissent sous forme de deux bosses très larges centrées sur 1,1 ppm, espacées de 120 Hz environ. Les protons aromatiques sont, eux, regroupés en trois massifs complexes, deux très similaires et intégrant pour quatre protons à 7,88 ppm et 7,59 ppm, un autre s'étendant entre 7,49 ppm et 7,29 ppm et intégrant pour douze protons. Le carbone PCP est bien visible en RMN ^{13}C à 30,37ppm, avec des constantes de couplage $^1J_{PC}$ de 62 Hz et 26 Hz.

L'effet inductif attracteur de la fonction oxo se fait donc fortement ressentir sur les protons aromatiques, puisqu'il permet d'ores et déjà de séparer clairement les deux types de phényles en RMN ^{1}H.

II.2.2 *Déprotonations*

II.2.2.a ***Monoanion***



(26)

La déprotonation de l'espèce **28** a été entreprise en plusieurs étapes. L'addition d'un équivalent de méthyllithium dans le diéthyléther à une solution de $PBPOMH_2$ dans le tétrahydrofurane à -78°C provoque l'apparition progressive d'une coloration jaune lorsque le milieu réactionnel est ramené à température ambiante, sous atmosphère

d'azote (équation 26). La RMN du phosphore montre deux signaux larges à 33,8 ppm et 6,40 ppm (espèce **29**). La réaction étant quantitative, un simple lavage à l'éther suffit à l'obtention de l'espèce **29** dans un rendement de 90%. En RMN ^{1}H dans le tétrahydrofurane deutéré, les protons aromatiques sont regroupés en deux massifs à 7,7 ppm et 7,2 ppm, intégrant respectivement pour huit et douze protons. Un doublet de doublet intégrant pour un proton est visible à 1,41 ppm, avec des constantes de couplage de 12 Hz et 7 Hz. Les protons du borane sont désormais sous forme d'une bosse très aplatie, centrée autour de 0,85 ppm ; un équivalent de tétrahydrofurane non deutéré et coordiné à un centre fortement électrophile sont également visibles à 1,78 ppm et 3,62 ppm. Le carbone P-C-P est repéré à 14 ppm en RMN ^{13}C, sous forme d'un doublet de doublet très peu intense avec des constantes de couplage de 75 Hz et 70 Hz. Ces constantes relativement proches l'une de l'autre contrastent avec ce qui a été observé dans le cas de l'espèce neutre.

Cette synthèse peut également être faite dans le diéthyléther, bien que les solubilités du produit de départ et du produit soit moins bonnes. Des cristaux de l'espèce **28** sont obtenus par diffusion de diéthyléther dans une solution de **29** dans le tétrahydrofurane ; la structure obtenue par diffraction des rayons X est représentée en **Figure 46**. Une structure analogue présentant des tétrahydrofuranes a également été obtenue.

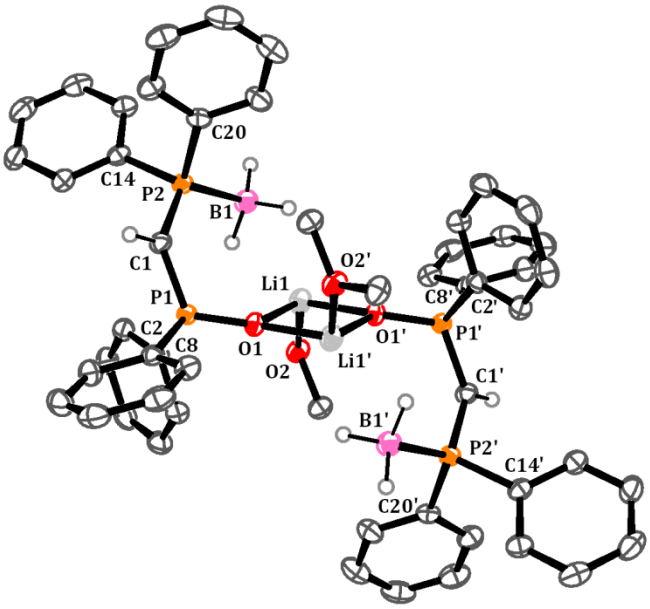


Figure 46 : Vue ORTEP de l'espèce **29**. Les chaînes alkyle des deux molécules d'éther solvatant les atomes de lithium ont été simplifiées. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés, à l'exception de celui porté par le carbone PCP et les bores, qui ont été placés géométriquement. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : **Li1-O1** 1,900(3), **Li1-O2** 1,963(3), **Li1-O1'** 1,940(3), **Li1-B1** 2,651(3), **C1-P1** 1,703(2), **C1-P2** 1,725(2), **P1-O1** 1,523(1), **P2-B1** 1,937(2), **P1-C2** 1,821(2), **P1-C8** 1,811(2), **P2-C14** 1,831(2), **P2-C20** 1,831(2), **P1-C1-P2** 126,5(1), **O-P1-P2-B** 37,4.

Comme anticipé, l'interaction entre le monoanion et le lithium se fait essentiellement par la fonction oxo, avec une distance lithium-carbone de l'ordre de 4,35 Å, et une distance lithium-bore de 2,651(3) Å. Les distances entre le lithium et l'oxygène de 1,900(3) Å d'une part, entre l'oxygène et le phosphore de 1,523(1) Å d'autre part, sont plus courtes, respectivement plus longues que les moyennes observées dans la base de données de Cambridge (1,957 Å et 1,511 Å) ; elles sont cependant proches de ce qui a été observé pour certaines espèces ylidiques.[26–30] Le squelette de l'espèce $DPPMOBH^-$ est déformé par un raccourcissement des distances P1-C1 et P2-C1 de 0,12 Å (de 1,821(3) Å à 1,703(2) Å et 1,829(3) Å à 1,725(2) Å respectivement, ce qui peut être le signe d'une hyperconjugaison négative de la charge au carbone efficace sur les deux substituants. Les distances P-C_{Ph} et P2-B1 sont presque inchangées des deux côtés, tandis que la distance P1-O1 est augmentée (entre 0,02 et 0,04 de 1,493(2) à 1,523(1) en prenant en compte les erreurs quadratiques). L'essentiel de la stabilisation de la charge nouvellement formée est ainsi assurée par la fonction oxyde de phosphine.

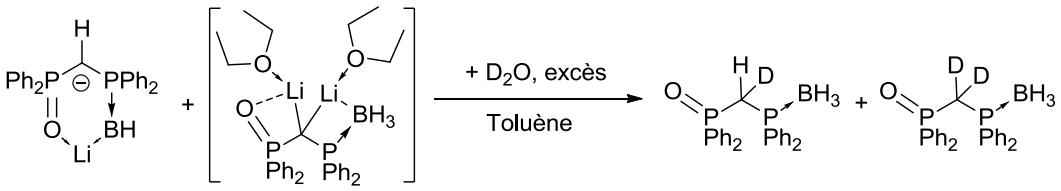
II.2.2.b *Dianion*

On envisage ici la synthèse représentée en équation 27.

(27)

28 **30**

Lorsque deux équivalents de méthylure de lithium dans le diéthyléther sont ajoutés à une suspension de **28** dans le toluène à -78°C, et que la solution est ramenée à température ambiante, une coloration jaune apparaît rapidement. La RMN du phosphore montre un doublet à 44,1 ppm et une bosse large à 4,5 ppm, qui se révèlent être l'espèce monoanionique **28** représentée ci-dessus. Lorsque la solution est laissée sous agitation durant douze heures de plus, en veillant à l'équilibrage des pressions, on voit apparaître un deuxième produit, apparaissant à 42,0 ppm et 5 ppm environ. De plus, la RMN du proton montre deux types de protons aromatiques différents, la majorité apparaissant sous forme de bosses larges, les autres étant plus résolus. L'ensemble n'intègre pas de façon stœchiométrique avec le proton couplé au phosphore PCHP qui apparaît encore à 1,8 ppm. L'addition d'eau lourde dans le milieu provoque la disparition de la coloration jaune, et la RMN du phosphore montre à nouveau les déplacements du composé neutre à 33,8 ppm et 6,4 ppm (équation 28).



(28)

29 **30** **28_{HD}** **28_{DD}**

En RMN du proton, le signal correspondant au proton PCHP n'intègre plus que pour 0,34 par rapport aux phényles, au lieu de 1 (**Figure 47** ; équation 28). Il y a donc eu double-déprotonation, mais elle n'est pas quantitative et ne dépasse pas les 60%. La réaction a été tentée avec différents solvants coordinants, différentes bases lithiées, sur des temps de réactions plus ou moins long, mais aucune formation quantitative de l'espèce **30** n'a pu être observée.

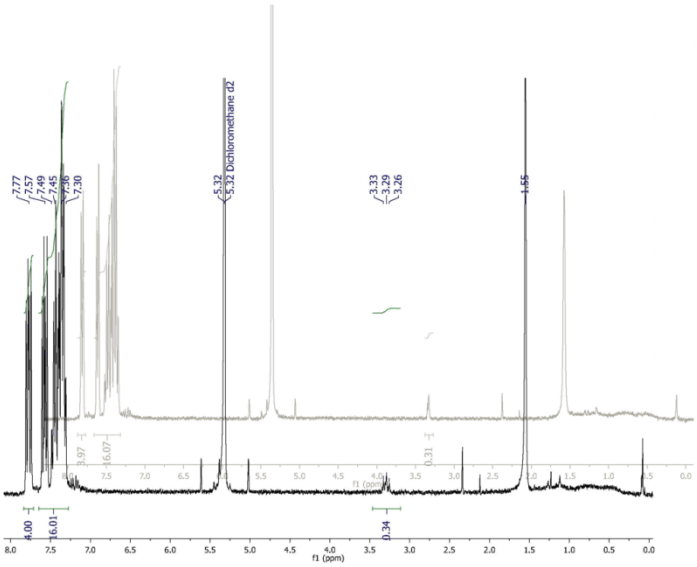


Figure 47 : Spectre RMN du proton couplé (noir) et découplé (gris) phosphore du produit de deutérolyse du mélange dianion/monoanion DPPMOB dans le dichlorométhane deutéré.

Diverses tentatives de cristallisation ont échoué, menant notamment à un trimère de monoanion **29** contenant également un triméthylsilylanolate, provenant sans doute de l'activation de la graisse utilisée pour l'étanchéité des Schlenks, et qui est représentée en figure **Figure 48**.

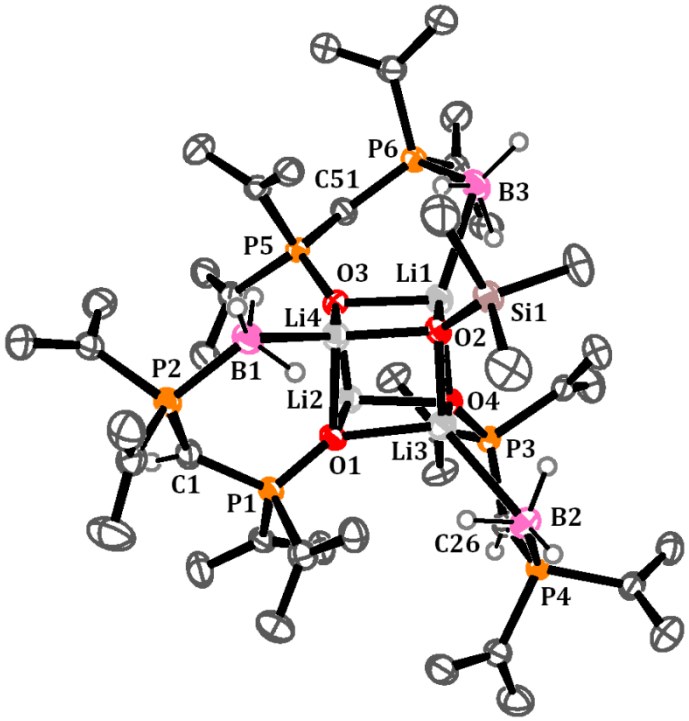
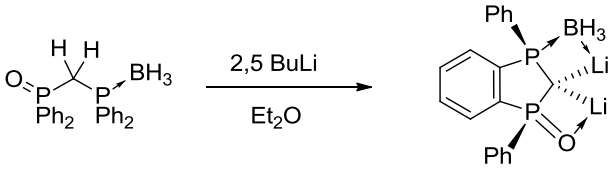


Figure 48 : Vue ORTEP du trimère du monoanion PBPOMH$^-$ cristallisé avec une molécule de triméthylsilanolate lors d'une tentative d'isolation du dianion PBPOM^{2-}.

Lorsqu'on ajoute deux équivalents de base dans un tube Young non graissé sur du monoanion solvaté par du tétrahydrofurane, il se dépose dans le milieu réactionnel des cristaux jaunes. La résolution partielle de la structure montre la cyclisation du ligand (espèce **31**) de manière analogue à ce qui a été observé par Harder avec les bis(iminophosphoranyl)méthanediures de césium (équation 29).[15]

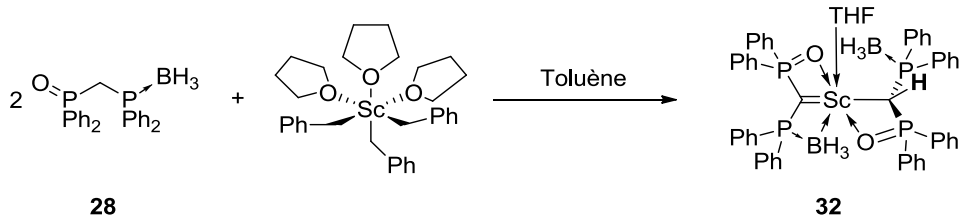


28 **31** (29)

Si l'on ne peut s'affranchir des phénomènes de cyclisation, on n'a pour l'instant pas observé de réduction de la fonction oxyde. La réaction de piégeage à l'eau deutérée montre que la double déprotonation est possible ; notre démarche est donc encore valide, si tant est que l'on puisse trouver les conditions permettant une stabilisation suffisante de la double charge pour que ni l'hydrolyse, ni la cyclisation ne puissent avoir lieu avant coordination. Dans cette optique, l'utilisation d'un ligand très basique coordiné à un centre métallique très électrophile permettrait une stabilisation du dianion aussitôt formé par coordination avec ce centre métallique. Le complexe tris-benzylscandium a ainsi été choisi, s'étant déjà révélé utile et efficace pour la synthèse du complexe **4**.

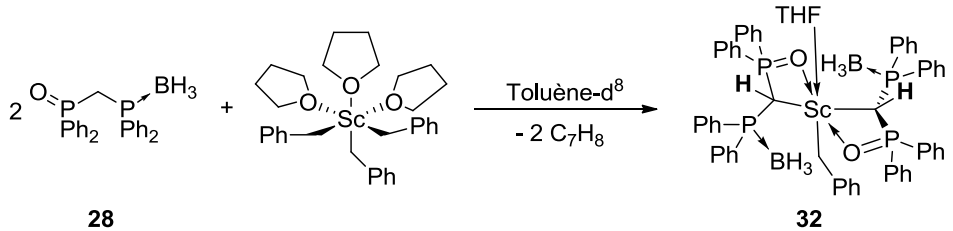
II.2.2.c *Synthèse d'un complexe de scandium stabilisé par des ligands ayant le motif PBPOM.*

On envisage ici la synthèse représentée en équation 30.



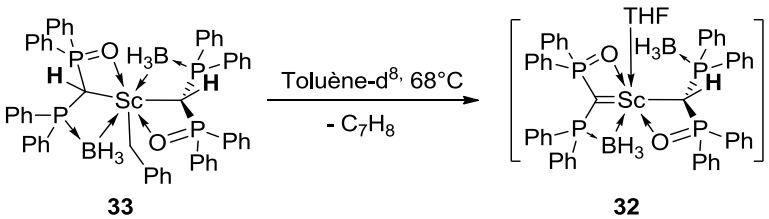
(30)

Lorsque deux équivalents de ligand **28** sont ajoutés à une solution de tris-benzylscandium dans le toluène, la coloration orangeâtre de la solution s'éclaircit rapidement pour tendre vers le jaune. En RMN du phosphore, le signal du ligand neutre est passé de 22,6 ppm et 15,6 ppm à 44,9 ppm et 1,6 ppm (équation 31, espèce **33**) ; en RMN du proton, la totalité du signal correspondant aux protons du tris-benzylscandium a disparu, en faveur d'un singulet à 2,65 ppm et d'un triplet à 1,59 ppm couplé à des phosphores avec une constante de 11 Hz.



(31)

Deux équivalents de toluène sont générés, et le tétrahydrofurane coordiné au scandium a désormais un signal élargi et déplacé vers les champs forts de 0,09 ppm (CH_2O) et 0,02 ppm (CH_2). Les protons aromatiques du ligand sont rassemblés à 7,79 ppm et à 7,10 ppm, et un proton *para* d'un benzyle encore coordiné est visible à 6,72 ppm. On a donc déprotoné les deux équivalents de ligand présent, qui se sont coordinés au scandium qui garde cependant un groupement benzyle et du tétrahydrofurane solvaté.



(32)

Lorsque le milieu réactionnel est placé dans un bain à 68°C pendant deux jours, une espèce phosphorée supplémentaire se forme, caractérisée par deux bosses à 43,4 ppm et 3,45 ppm (équation 32, espèce **32**). En RMN du proton, le pic benzylique à 2,65 ppm a fortement diminué, de même que le triplet à 1,59 ppm. Un nouveau massif aromatique, assez peu résolu, est visible à 7,89 ppm. Après une semaine, l'intégration relative des deux signaux en RMN du phosphore est identique, de même que celle des

deux massifs aromatiques à 7,90 et 7,78 en RMN du proton. On a donc dans le milieu deux espèces en quantités égales, l'une étant dianionique, l'autre monoanionique. Ces éléments laissent à penser qu'il s'agit du complexe **32** ; cependant cette espèce n'a pas pu être isolée, et sa structure monomérique n'est pas établie.

On peut cependant d'ores et déjà proposer quelques améliorations pour cette réaction. Sans doute l'utilisation d'un ligand alkyl plus encombré, tel les triméthylsilylméthanures, permettrait de favoriser cette réaction en augmentant la pression stérique au sein de la sphère de coordination du scandium et donc indirectement sa basicité lors de la dernière déprotonation. Ce même effet peut être obtenu par addition d'un nucléophile inerte vis-à-vis des bases fortes, comme de l'oxyde de triméthyl- ou triphénylphosphine. Sans doute l'addition de sels alcalins permettrait-elle également d'assister le scandium dans sa stabilisation de la fonction oxyde de phosphine très fortement polarisée par la double déprotonation.

II.3 Conclusion

La synthèse d'un analogue oxophosphine-phosphinoborane du dianon $DPPMS_2$ s'est avérée délicate et n'a pas donné de résultats très probants ; la stratégie la plus fructueuse à ce jour a consisté en la formation de cette espèce directement dans la sphère de coordination d'un métal très électro-déficient. Ce manque de stabilité cinétique de l'espèce PBPOM a de quoi surprendre ; son analogue porteur de deux fonction oxyde de phosphine ayant été isolé à l'état de dilithien dans notre laboratoire récemment,[5] ce ne peut être le fait d'une inefficacité des fonctions oxydes de phosphine dans la stabilisation de la charge en α. Cependant, cette dernière espèce est très peu soluble, ce qui l'isole du milieu réactionnel aussitôt formée et évite des réactions indésirables. On peut néanmoins arguer que la disymétrie dans la stabilisation de la charge au carbone doit sans doute augmenter très fortement la densité électronique dans le système C-P=O, contrairement au cas O=P-C-P=O dans lequel un équilibre est possible ; la charge résiduelle au carbone est donc bien plus importante, de même que la charge portée par l'oxygène.

Si les efforts de synthèse aboutissent, on attend en conséquence de cette instabilité une réactivité exacerbée pour les complexes porteurs de ce ligand, et sans doute une chimie plus riche avec une dissymétrie propice à l'introduction de stéréosélectivité dans notre système.

[5] Hadrien Heuclin, thèse de science, 2 octobre 2012

III Bibliographie

(1) Cotton, S. A. In *Encyclopedia of Inorganic Chemistry.*; 2006.

(2) Cotton, S. In *Lanthanide And Actinide Chemistry*; 2003; pp. 107–15.

(3) Cantat, T.; Jaroschik, F.; Nief, F.; Ricard, L.; Mézailles, N.; Le Floch, P. *Chemical Communications* **2005**, 5178–80.

(4) Cantat, T.; Jaroschik, F.; Ricard, L.; Le Floch, P.; Nief, F.; Mézailles, N. *Organometallics* **2006**, *25*, 1329–32.

(5) Weinhold, F.; Landis, C. R. *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*; Cambridge University Press: Cambridge, **2005**; p. 760.

(6) Mills, D. P.; Soutar, L.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 14379–81.

(7) Ge, S.; Meetsma, A.; Hessen, B. *Organometallics* **2009**, *28*, 719–26.

(8) Komeyama, K.; Kawabata, T.; Takehira, K.; Takaki, K. *The Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70*, 7260–6.

(9) Zhang, W.-X.; Nishiura, M.; Hou, Z. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 9700–3.

(10) Saliu, K. O.; Cheng, J.; McDonald, R.; Ferguson, M. J.; Takats, J. *Organometallics* **2010**, *29*, 4950–65.

(11) Takaki, K.; Takeda, M.; Koshoji, G.; Shishido, T.; Takehira, K. *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 6357–60.

(12) Seo, S.; Marks, T. J. *Chemistry - A European Journal* **2010**, *16*, 5148–62.

(13) Seo, S.; Yu, X.; Marks, T. J. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 263–76.

(14) Kakusawa, N.; Yamaguchi, K.; Kurita, J. *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, *690*, 2956–66.

(15) Orzechowski, L.; Jansen, G.; Harder, S. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 3825–9.

(16) Yang, Y.-F.; Foo, C.; Ganguly, R.; Li, Y.; So, C.-W. *Organometallics* **2012**, *31*, 6538–46.

(17) Orzechowski, L.; Jansen, G.; Lutz, M.; Harder, S. *Dalton Transactions* **2009**, 2958–64.

(18) Busacca, C. a; Farber, E.; Deyoung, J.; Campbell, S.; Gonnella, N. C.; Grinberg, N.; Haddad, N.; Lee, H.; Ma, S.; Reeves, D.; Shen, S.; Senanayake, C. H. *Organic letters* **2009**, *11*, 5594–7.

(19) Smith, E. a S.; Molev, G.; Botoshansky, M.; Gandelman, M. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 319–21.

(20) Keglevich, G.; Chuluunbaatar, T.; Ludányi, K.; Tőke, L. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1–6.

(21) Petersson, M. J.; Loughlin, W. a; Jenkins, I. D. *Chemical Communications* **2008**, 4493–4.

(22) Boezio, A. a; Pytkowicz, J.; Côté, A.; Charette, A. B. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 14260–1.

(23) RajanBabu, T. V; Nomura, N.; Jin, J.; Nandi, M.; Park, H.; Sun, X. *The Journal of organic chemistry* **2003**, *68*, 8431–46.

(24) Dornhaus, F.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, *2006*, 1777–85.

(25) Renard, P.-Y.; Vayron, P.; Leclerc, E.; Valleix, A.; Mioskowski, C. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 2389–92.

(26) Peters, M. W.; Werner, E. J.; Scott, M. J. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 1707–16.

(27) Davies, J. E.; Davies, R. P.; Dunbar, L.; Raithby, P. R.; Russell, M. G.; Snaith, R.; Warren, S.; Wheatley, A. E. H. *Angewandte Chemie International Edition* **1997**, *36*, 2334–5.

(28) Denmark, S. E.; Swiss, K. A.; Wilson, S. R. *Angewandte Chemie International Edition* **1996**, *35*, 2515–7.

(29) Izod, K.; McFarlane, W.; Clegg, W. *Chemical Communications* **2002**, *44*, 2532–3.

(30) Clegg, W.; Liddle, S. T.; Davies, R. P.; Dunbar, L.; Feeder, N.; Snaith, R.; Wheatley, A. E. H.; Mulvey, R. E. *Chemical Communications* **1999**, 1401–2.

(1) Cotton, S. A. In *Encyclopedia of Inorganic Chemistry.*; **2006**.

(2) Cotton, S. In *Lanthanide And Actinide Chemistry*; **2003**; pp. 107–15.

(3) Cantat, T.; Jaroschik, F.; Nief, F.; Ricard, L.; Mézailles, N.; Le Floch, P. *Chemical Communications* **2005**, 5178–80.

(4) Cantat, T.; Jaroschik, F.; Ricard, L.; Le Floch, P.; Nief, F.; Mézailles, N. *Organometallics* **2006**, *25*, 1329–32.

(5) Weinhold, F.; Landis, C. R. *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*; Cambridge University Press: Cambridge, **2005**; p. 760.

(6) Mills, D. P.; Soutar, L.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 14379–81.

(7) Ge, S.; Meetsma, A.; Hessen, B. *Organometallics* **2009**, *28*, 719–26.

(8) Komeyama, K.; Kawabata, T.; Takehira, K.; Takaki, K. *The Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70*, 7260–6.

(9) Zhang, W.-X.; Nishiura, M.; Hou, Z. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 9700–3.

(10) Saliu, K. O.; Cheng, J.; McDonald, R.; Ferguson, M. J.; Takats, J. *Organometallics* **2010**, *29*, 4950–65.

(11) Takaki, K.; Takeda, M.; Koshoji, G.; Shishido, T.; Takehira, K. *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 6357–60.

(12) Seo, S.; Marks, T. J. *Chemistry - A European Journal* **2010**, *16*, 5148–62.

(13) Seo, S.; Yu, X.; Marks, T. J. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 263–76.

(14) Kakusawa, N.; Yamaguchi, K.; Kurita, J. *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, *690*, 2956–66.

(15) Orzechowski, L.; Jansen, G.; Harder, S. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 3825–9.

(16) Yang, Y.-F.; Foo, C.; Ganguly, R.; Li, Y.; So, C.-W. *Organometallics* **2012**, *31*, 6538–46.

(17) Orzechowski, L.; Jansen, G.; Lutz, M.; Harder, S. *Dalton Transactions* **2009**, 2958–64.

(18) Busacca, C. a; Farber, E.; Deyoung, J.; Campbell, S.; Gonnella, N. C.; Grinberg, N.; Haddad, N.; Lee, H.; Ma, S.; Reeves, D.; Shen, S.; Senanayake, C. H. *Organic letters* **2009**, *11*, 5594–7.

(19) Smith, E. a S.; Molev, G.; Botoshansky, M.; Gandelman, M. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 319–21.

(20) Keglevich, G.; Chuluunbaatar, T.; Ludányi, K.; Tőke, L. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1–6.

(21) Petersson, M. J.; Loughlin, W. a; Jenkins, I. D. *Chemical Communications* **2008**, 4493–4.

(22) Boezio, A. a; Pytkowicz, J.; Côté, A.; Charette, A. B. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 14260–1.

(23) RajanBabu, T. V.; Nomura, N.; Jin, J.; Nandi, M.; Park, H.; Sun, X. *The Journal of organic chemistry* **2003**, *68*, 8431–46.

(24) Dornhaus, F.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, *2006*, 1777–85.

(25) Renard, P.-Y.; Vayron, P.; Leclerc, E.; Valleix, A.; Mioskowski, C. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 2389–92.

(26) Peters, M. W.; Werner, E. J.; Scott, M. J. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 1707–16.

(27) Davies, J. E.; Davies, R. P.; Dunbar, L.; Raithby, P. R.; Russell, M. G.; Snaith, R.; Warren, S.; Wheatley, A. E. H. *Angewandte Chemie International Edition* **1997**, *36*, 2334–5.

(28) Denmark, S. E.; Swiss, K. A.; Wilson, S. R. *Angewandte Chemie International Edition* **1996**, *35*, 2515–7.

(29) Izod, K.; McFarlane, W.; Clegg, W. *Chemical Communications* **2002**, *44*, 2532–3.

(30) Clegg, W.; Liddle, S. T.; Davies, R. P.; Dunbar, L.; Feeder, N.; Snaith, R.; Wheatley, A. E. H.; Mulvey, R. E. *Chemical Communications* **1999**, 1401–2.

Épilogue

Au cours de ces travaux, un dianion géminé stabilisé par deux phosphores hypervalents, réputé être un précurseur de carbènes nucléophiles en chimie de coordination des métaux de transition, a été coordiné à différents métaux du groupe 3.

L'étude attentive des structures obtenues avec le scandium, le plus petit élément de ce groupe mais également le plus apte à engager ses orbitales dans une liaison avec le carbone, décrit une interaction carbone-métal à caractère multiple, avec deux interactions stabilisantes de symétrie σ et π. L'interaction π montre cependant une certaine dépendance à l'environnement général du scandium.

La réactivité d'un complexe de scandium, pour laquelle l'interaction multiple semble avérée, a été étudiée. Ce complexe montre un comportement nucléophile vis-à-vis des cétones qui contraste avec la réactivité basique observée par d'autres sur un complexe d'yttrium semblable. La réaction de couplage qui en résulte est usuellement observée avec les complexes carbéniques de type Schrock, ce qui est un élément de plus qui affilie cette espèce à ce groupe. La dépendance de la structure électronique à l'environnement a été développée en synthétisant deux nouveaux complexes porteurs de deux ligands homologues, l'un fortement donneur, l'autre relativement peu. Il ressort de cette étude qu'un co-ligand électronégatif et donneur π augmente le caractère ionique des interactions entre le métal et sa sphère de coordination, et défavorise l'établissement d'une interaction π entre le carbone et le scandium. Même quand cette interaction multiple est établie, elle reste faible et très réactive, comme le montre la grande efficacité des réactions de transmétallation qui ont été mises en œuvre.

Enfin, l'extension de cette série de complexes à l'yttrium et au lutécium met en évidence leur ressemblance avec les lanthanides, et les sépare clairement du scandium. Sous réserve des approximations de notre modèle, le caractère ionique des interactions carbone-métal augmente dans la substitution du scandium par l'yttrium et le lutécium, ce qui a pour conséquence de défavoriser l'interaction carbone-métal de symétrie π. De nouvelles pistes pour une réactivité de ces espèces mettant à profit la basicité du carbone dianionique ont ainsi été ouvertes. Par ailleurs, le développement d'un nouveau type de dianion géminé a été proposé, qui s'annonce plus réactif que le précédent, mais à la stabilisation délicate. Avec ce ligand faiblement encombré et très polarisé, on espère pouvoir moduler encore la réactivité de ce centre carbénique, et confirmer le lien entre caractère ionique des interactions carbone-métal et diminution de l'interaction de symétrie π.

Plusieurs pistes restent à explorer plus avant.

D'un point de vue structural, une étude plus fine que l'analyse des orbitales NBO permettrait de déterminer la proportion de polarisation dans les interactions

stabilisantes au sein de tous ces complexes. Dans ce but, une décomposition de l'énergie de ces complexes en différentes composantes serait nécessaire.

D'un point de vue synthétique, la connaissance de nos systèmes permet d'envisager des cycles catalytiques mettant en œuvre le carbone dianionique en lieu et place d'un ligand sacrificiel. La grande adaptabilité du dianion laisse envisager un grand nombre de variations possibles sur la nature du co-ligand, ce qui permet de moduler à la demande l'encombrement stérique autour du métal. Par ailleurs, une protonation des complexes de scandium porteur d'un phosphure donnerait accès à des complexes cationiques très réactifs.

La transmétallation du fragment dianionique vers d'autres métaux ouvre de nouvelles perspectives, notamment concernant les métaux dans leurs bas degrés d'oxydation. Le dimère de fer qui a été synthétisé à l'occasion de cette étude s'avère également être une espèce aux propriétés magnétiques particulières qu'il pourrait être intéressant de décrire. Une exploitation de sa sensibilité à l'oxydation dans un but synthétique, voire catalytique, est également envisageable.

Enfin, le développement de nouveaux dianions moins stabilisés que les bis-(thiophosphinoyl)méthanediure promet une évolution de la réactivité de nos systèmes, ce qui pourrait par exemple diminuer les barrières d'activation des attaques nucléophiles du carbone.

Partie Expérimentale

I Considérations générales

I.1 Synthèses

Sauf mentionné, toutes les synthèses ont été effectuées sur rampe Schlenk (dianions) ou rampe Young et boîte à gant (complexes de terres rares et de fer), sous atmosphère d'azote et d'argon. Pour le premier type de synthèse, le toluène, le tétrahydrofurane, le diéthyléther, l'éther de pétrole et le dichlorométhane sont séchés et dégazés à l'aide d'un MBRAUN MB SPS-800 ; pour le second type de synthèse, les solvants (toluène, pentane, tétrahydrofurane, diéthyl-éther, diméthoxyéthane) sont condensés sous pression réduite à partir d'un ballon contenant du sodium et de la benzophénone, et rempli soit de solvants issus de l'appareil MBRAUN MB SPS-800, soit rotavapés et séchés sur KH (pentane), soit distillés sur sodium/benzophénone (diméthoxyéthane). La pyridine est distillée sur CaH_2. Après remplissage, le ballon est dégazé et laissé sous vigoureuse agitation trois jours durant. Les séparations par chromatographie sont effectuées sur un gel de silice de granulométrie 0,063-0,0200 mm. Les sels métalliques sont solvatés par extraction au reflux du tétrahydrofurane à travers un fritté de porosité 3 ou 4. Les autres réactifs utilisés sont commerciaux ou synthétisés selon des méthodes décrites dans la littérature.

I.2 Techniques de caractérisation

I.2.1 *Spectroscopie RMN*

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Brucker 300 Advance III opérant à 300 méga-Hertz (MHz) en proton, 75,5 MHz en carbone ^{13}C et 121,5 MHz en phosphore ^{31}P. Les déplacements positifs vers les champs faibles sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport au tétraméthylsilane en référence interne pour le proton et le carbone, à l'acide phosphorique en référence externe pour le phosphore. Les constantes de couplage sont données en Hertz (Hz). Les spectres sont enregistrés à 20°C sauf spécifié. Les abréviations suivantes sont utilisées pour décrire les spectres : singulet, s ; doublet, d ; triplet, t ; quadruplet, q ; doublet de doublet, dd ; doublet de triplet, dt ; large, l ; Ar : aromatique. Les spectres sont édités avec le logiciel MestReNova dans sa version 7 pour Windows.

I.2.2 *Diffraction des rayons X*

Un diffractomètre Kappa Apex 2 de marque Bruker AXS a été utilisé pour l'acquisition des données nécessaires à la détermination des structures cristallographiques. Les mesures sont effectuées à la longueur d'onde Kα du molybdène filtré par une lame de graphite. Sauf précisé, elles sont conduites à 150 K grâce à un cryostat à jet gazeux Cryostream 700 LTD de la société Oxford Cryosystem.

Les structures sont résolues par méthode directe avec Sir97[6] et affinées par moindre carrés avec SHELXL-97[7]. Les figures ORTEP ont été tracées avec la version 3 du logiciel ORTEP pour Windows.[8]

I.2.3 *Analyse élémentaire*

Les microanalyses ont été effectuées au *Science Centre* de la London Metropolitan University à Londres.

I.2.4 *Calculs théoriques*

Les calculs ont été réalisés au niveau DFT de la théorie en utilisant la suite logicielle Gaussian 03.[9] L'analyse de population a été effectuée suivant les méthodes NBO dans sa version 5. Les logiciels Gaussview et Chemcraft dans sa version 1.6 ont permis la visualisation des résultats. Les points stationnaires sont des minimums de la surface de potentiels caractérisés par un calcul de fréquence ne présentant pas de fréquence imaginaire. Les états de transition sont caractérisés par une fréquence négative correspondant à la coordonnée réactionnelle, et reliés aux points stationnaires voisins. Une partie des calculs (décomposition NCLOA du chapitre 2) a été faite avec le logiciel ADF,[10] avec l'aimable aide de Stéphanie Labouille. Pour ces calculs avec ADF, une fonctionnelle B3LYP,[11] une base TZ2P+ sur le scandium et TZ2P[12] pour tous les autres atomes ont été utilisées. Dans tous les autres cas, les bases utilisées sont précisées en début de partie correspondante.

I.2.5 *Voltammétrie Cyclique*

---

[6] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori and R. Spagna, *SIR97, an integrated package of computer programs for the solution and refinement of crystal structures using single crystal data.*

[7] Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112

[8] Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565

[9] Gaussian 03 Revision C.02, A., Frisch, M. J. ; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.;. Fox, D. J; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, Ed., **2004**.

[10]. te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J. ; Fonseca Guerra, C. ; van Gisbergen, S. J. a. ; Snijders, J. G. ; Ziegler, T.. *Journal of Computational Chemistry* **2001,** *22*, 931–967.

[11] Kim, K. ; Jordan, K. D. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, (40) 10089–10094./ Becke, A. D. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648/ Stephens, P.J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, (45) 11623–11627.

[12] Van Lenthe, E ; Baerends, E J ; *Journal of Computational Chemistry* **2003**, *24*, (9) 1142-1156.

L'appareil utilisé pour faire l'acquisition est un potentiostat µ-Autolab (Eco-Chemie, the Netherlands) piloté par ordinateur via le logiciel GPES. L'acquisition est faite avec une vitesse de balayage=0.1V/s, la contre électrode est un fil de platine et l'électrode de travail une électrode disque de platine de 500µm de diamètre, polie mécaniquement jusqu'à une finition miroir avec une suspension d'alumine de granulométrie 0,05µm. La concentration de la solution contenant l'espèce analysée est de 0,75 mM dans un mélange tétrahydrofurane-benzène en proportion 1:1. La concentration en électrolyte support (Tétrafluoroborate de tétrabutylammonium) est de 0,1 M.

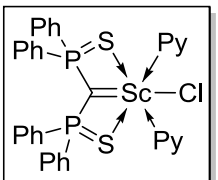
II Modes opératoires

II.1 Avant-propos

Les terres rares étant extrêmement oxophiles, et le dianion très basique, de grandes précautions ont été prise pour l'ensemble des manipulations pour se garantir de toute trace d'eau ou d'air. La multiplication des étapes de purifications se soldant par une hydrolyse de plus en plus importante ou des réarrangements de la sphère de coordination (en particulier dans le cas des lanthanides), la méthode de purification privilégiée ici est la cristallisation, lorsque cela est possible. L'inconvénient est l'obtention de rendements souvent médiocres. La majeure partie des synthèses se déroulent en boîte à gant, ou sous vide sur rampe Young pour les étapes de solvatation des précurseurs, d'extraction de complexe ou de lavages successifs.

II.2 Chapitre II

Composé 2b



Une solution du dianion **1** (1,6 mmol, 0,16 M) dans un mélange toluène-éther est ajouté lentement à une suspension de $ScCl_3(THF)_3$ (588 mg, 1,6 mmol) dans un volume équivalent de toluène et sous vigoureuse agitation. La formation du complexe **2b** $Sc(DPPMS_2)Cl(THF)_2$ est accompagnée de l'atténuation de la couleur jaune de la solution et de la formation de sels de chlorure de lithium, et de la croissance d'un singulet à 9 ppm en RMN ^{31}P dans le toluène. Les sels de lithium formés sont éliminés par centrifugation, et l'addition de 160 µL (3.2 mmol) de pyridine provoque le déplacement du signal RMN ^{31}P à 10,5 ppm et la formation d'un précipité blanc, cristallin si l'agitation a été coupée. Les cristaux sont extraits de la solution par filtration, lavé avec environ 1 mL de toluène et 10 mL de pentane, puis séchés et pesés avec un rendement de 68%. La molécule de toluène comprise dans la maille est incluse dans ce calcul ; toutes les analyses sont faites à partir de ces cristaux.

RMN $^{31}P\{^1H\}$ (toluène) : 10,5 ppm

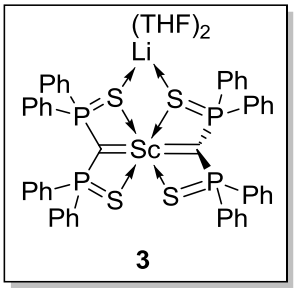
RMN $^{31}P\{^1H\}$ (THF) : 8,9 ppm

RMN ^1H (THF-d^8): **8,62** (br d, 4H, Py(2)); **7,69** (m, 2H, Py(4)); **7,58** (m, 8H, P-Ph ortho); **7,35** (m, P-Ph *para*); **7,30-7,22** (m, 12H, Py(3), P-Ph meta); **7,02-7,11** (m, 5H, Tol); **2,34** (s, 3H, CH_3 Tol).

RMN $^{13}C\{^1H\}$ (THF-d^8): **150,2** (Py(2)) ; **141,8** (m, système AXX', C-*ipso*, ⍰=120 Hz); **137,8** (Tol, C-*ipso*) ; **135,8** (Py(4)); **130,7** (t, $^1J_{PC}$=6Hz, P-Ph *ortho*) ; **129,9** (t, $^3J_{PC}$=1.5Hz, P-Ph *para*); **128,7** (Tol, C-*ortho*); **127,9** (Tol, C-*meta*); **127,8** (t, $^2J_{PC}$ =6Hz, P-Ph *meta*); **125,1** (Tol, C-*para*) ; **123,7** (Py(3)); **21,5** (Tol, CH_3).

Analyse élémentaire: calculée (C, H, N, %) : 61,36/4,41/4,09. Mesurée : 61,22/4,30/3,95.

Composé 3



Un demi-équivalent de $ScCl_3(THF)_3$ (100 mg, 0,27 mmol) est ajouté à une solution de dianion **1** dans un mélange toluène-éther (4,1 mL, 0,54 mmol). Après deux heures sous agitation, la solution est toujours d'un jaune intense mais sans les nuances orangées du dianion. Les sels de chlorure de lithium formés sont séparés par centrifugation ; la solution est séchée, le résidu lavé avec un minimum de toluène puis plusieurs fois au pentane, et le résidu isolé sous forme d'une poudre jaune avec un rendement de 72%.

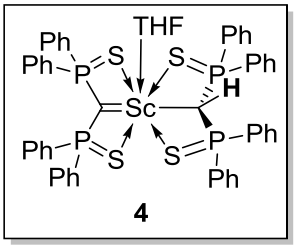
RMN $^{31}P\{^1H\}$(toluène): **14,4** ppm.

RMN ^1H (benzène-d^6): **7,86-7,94** (m, 8H, C-*ortho*); **6,89** (m, 12H, C-*meta/para*); **3,36** ppm (br t,4H, THF(2)); **1,20** (br m, 4H, THF(3)).

RMN ^1H (toluène-d^8): **7,89-7,97** (m, 8H, C-*ortho*); **6,95** (m, 12H, C-*meta/para*); **3,44** (m, 4H, THF(2)); **1,26** (m, 4H, THF(3)).

RMN $^{13}C\{^1H\}$ (benzène-d^6): **140,5** (m, système AA'X, C-*ipso*, ΔJ_{PC}=84Hz); **131,8** (t, C-*ortho*); **129,8** (s, C-*meta*); 128,6 (t, C-*para*); **68,7** ppm (s, THF(2)); **25,7** (s, THF(3)).

Composé 4



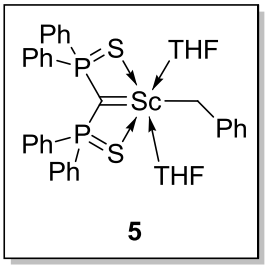
179 mg (0,4 mmol) de bis-(diphénylthiophosphinoyl)-méthane sont ajoutés à une solution brune de$ScBz_3(THF)_3$ (106 mg, 0,2 mmol) dans le toluène (8 mL) à température ambiante et sous atmosphère d'azote. La coloration brune vire rapidement au jaune. Le volume de la solution est réduit d'un tiers environ, et un excès de pentane est condensé. Des cristaux se déposent en deux mois, qui sont récoltés, puis lavés au toluène puis au pentane, avant d'être séchés. Le rendement cristallin est de 15%. Le rendement brut (si la solution est tirée à sec, le résidu lavé avec un minimum de toluène, puis de pentane et séché) est de 68%.

RMN $^{31}P\{^1H\}$ **33,1**(2P, $DPPMS_2H$) ; **14,0** ppm (2P, $DPPMS_2$)

RMN ^1H (benzène d^6): **7,7** (m, 16H, C-*ortho* $DPPMS_2$/$DPPMS_2H$), **6,93** (m, 12H, C-*meta/para*, $DPPMS_2$) ; **6,77** (m, 12H, C-*meta/para*, $DPPMS_2H$); **3,60** (br s, THF(2)); **2,9** (PCHP d'après heterocosy, mais pas de couplage) ; **1,3** ppm (br s, THF(3)).

RMN ^{13}C (benzène d^6): **140,9** (AA'X, ΔJ_{PC}=82Hz, C-*ipso*, $DPPMS_2$); **135,7** ppm (AA'X , ΔJ_{PC}=82 Hz, C-*ipso*, $DPPMS_2H$); **131,7** (m, C-*ortho*, $DPPMS_2$); **131,6** (m, C-*ortho*, $DPPMS_2H$); **130,6** (s, C-*meta*, $DPMMS_2$); **129,6** ppm (s, C-*meta*, $DPMMS_2H$); **128,3** ppm (AA'X, ΔJ_{PC}=12Hz, C-*para*, $DPPMS_2$); **128,0** (AA'X , ΔJ_{PC}=12 Hz, C-*para*, $DPPMS_2H$); **68,0** (THF(2)); **27** (THF(3)).

Composé 5



Un équivalent de ligand neutre $(Ph_2PS)_2CH_2$ (112 mg, 0,25 mmol) est additionné à une solution de $Sc(CH_2C_6H_5)_3(THF)_3$ cristallin (133 mg, 0,25 mmol) dans le toluène. La coloration brunâtre initiale s'éclaircit rapidement.

Si le produit est précipité au pentane, une fois dissous à nouveau dans le benzène, il apparaît sous forme d'un singulet à 27 ppm, qui peut être la forme dimérique de **5**. Des tentatives de séchage montrent une multiplication des signaux RMN après dissolution. Le produit est donc caractérisé *in situ*. Rendement RMN : 81%

RMN $^{31}P\{^1H\}$ (benzène d^6): **8,5** ppm

RMN ^{1}H (benzène d^{6}): **8,0** (m, 8H, C-*ortho*); 7,32 (m, C-), **6,86** (m, C-para Bn), **3,65** (t, 15H, thf, CH_2O), **2,68** (s, 2H, Bn, CH_2); **1,27** (m, 15H, THF(3)).

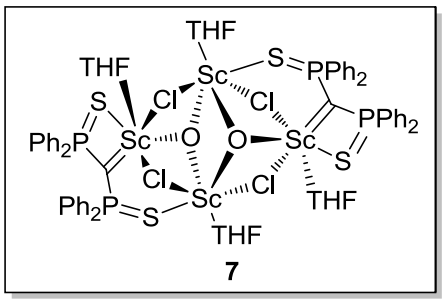
RMN ^{13}C{^{1}H}(benzène d^{6}): **150,29** (Bn, C-*ipso*); **140,26** (AA'XX', ΔJ=104 Hz; $DPPMS_2$, C-*ipso*); **131,48** (t, J=6Hz, $DPPMS_2$, C-*meta*); **130,27** (s, $DPPMS_2$, C-*para*); **129,90** (Bn, C-*meta*); **128,32** (t, J=6Hz, $DPPMS_2$, C-*ortho*); **125, 83** (Bn, C-*ortho*);**118,9** (Bn, C-*para*); **69,6** (THF(2)); **59,91** (Bn, CH_2), **25,6** (THF(3)).

II.3 Chapitre III

Réaction pour la formation de l'oléfine 6 (métala-Wittig)

Une solution de 27 mg (0,15 mmol) de benzophénone dans 3 mL de benzène est ajoutée au complexe **2b** (116 mg, 0,15 mmol) sous forme d'un solide cristallin, dans un Schlenk sous atmosphère d'argon. L'insolubilité du complexe **2b** dans le benzène explique en partie la lenteur de la réaction, qui est suivie par RMN ^{31}P (une semaine à 60°C). L'apparition d'une légère coloration jaune qui s'intensifie pour devenir extrêmement vif et de sels incolores et insoluble accompagnent la croissance d'un signal à 40,8 ppm, caractéristique du produit de couplage, qui est ensuite isolé par chromatographie sur colonne de silice (éluant : toluène). L'oléfine **6** est obtenue avec un rendement de 87%.

Composé 7



7

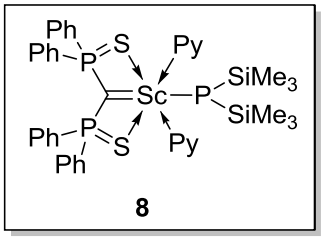
Une solution de 27 mg (0,15 mmol) de benzophénone dans 10 mL de tétrahydrofurane est ajoutée à 232 mg (0,30 mmol) du complexe **2b** cristallin, dans un tube RMN young et sous atmosphère d'argon. Le milieu réactionnel est chauffé à 50°C et l'avancement de la réaction est suivi en RMN ^{31}P. La formation des cristaux de **7** se fait en une semaine à cette température. Ces cristaux sont ensuite lavés au tétrahydrofurane et à l'éther de pétrole, et isolés avec un rendement de 40%. Cette espèce est extrêmement sensible à l'hydrolyse.

RMN ^{31}P{^{1}H} (THF): 18 ppm, (s, P_1), 31ppm (br s, P_2).

Analyse élémentaire C/H: Calculée: 52,34/5,02. Mesurée: 52,48/5,23.

La même réaction menée dans le benzène nécessite un chauffage à 60°C et résulte en la formation de l'espèce analogue portant des molécules de pyridines, ce qui prouve que l'oxygène pontant n'est pas apporté par le tétrahydrofurane.

Composé 8



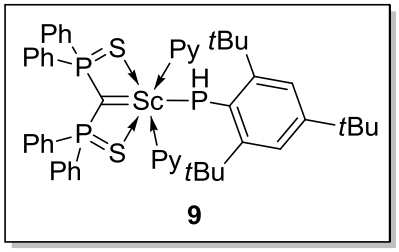
Dans une boîte à gants sous atmosphère d'azote, 2 mL de toluène sont ajoutés à un Schlenk contenant 77 mg (0,1 mmol) de complexe 1 cristallin et 58 mg (0,1 mmol) de $(TMS)_2PLi(THF)_{1,5}$ cristallin. La solution prend instantanément une couleur jaune vif. Après élimination des sels résiduels par filtration, la solution est placée à 4°C pendant 5 jours, de manière à obtenir des cristaux qui croissent en 15 jours et sont isolés, lavé avec un minimum d'un mélange toluène/pentane, et isolés avec un rendement de 40%.

RMN $^{31}P\{^1H\}$ (Toluène) : **8,0** (2P, $DPPMS_2$) ; **-175** (1P, $P(TMS)_2$).

RMN ^1H (Toluène d^8): **9,51** (br, 4H, Py(2)); **7,34** (br m, 8H, C-*ortho* $DPPMS_2$); **6,97**(br m, 4H, C-*para*) ; **6,09** (8H, C-*meta*); **6,58** (br t,4H,); **0,41** (s, 12H, TMS); **0,39** (s, 6H, TMS).

RMN $^{31}P\{^1H\}$ (500 MHz, toluene d^8): **152,3** ppm (br, Py(2)); **141,6** ppm (AXX', ΔJ=100 Hz, C-*ipso*); **136,93** (br s, Py(4)); **130,82** (t, J=6,2 Hz, C-*ortho*); **129,7** (C-*meta*); **127,8** ppm (s, C-*para*); **123,0** ppm (s, Py(3)); **6,46** (d, $^3J_{PC}$=10,0 Hz, TMS).

Composé 9



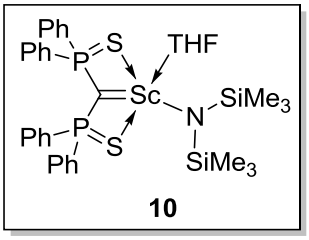
Dans une boîte à gant sous atmosphère d'azote, 3 mL de toluène sont ajoutés à un Schlenk contenant 127 mg (0,16 mmol) de complexe **1** cristallin et 82 mg (0,16 mmol) de $Mes^*PHLi(THF)_3$ en poudre orangée. La solution prend instantanément une couleur orange vif. L'avancement de la réaction est suivi par RMN ^{31}P et arrive à son terme en 1h. Les sels de lithium sont filtrés et lavés avec un minimum de toluène puis deux fraction de pentane. Le complexe est isolé sous forme d'une poudre orange avec un rendement de 60%.

RMN ^{31}P : **7,8** (2P, $DPPMS_2$) ; **-39** (d, $^1J_{PH}$=196 Hz, PHMes*)

RMN ^1H (Toluène d^8) : **9,2** (br, 4H, Py(2)); **7,36** (m, 8H, C-*ortho* $DPPMS_2$); **7,31** (d, 1,4 Hz, 2H, C-*meta* PHMes*); **7,02** (br, 3H,Py(4)); **6,84** (m, 10H, C-*meta/para* $DPPMS_2$) ; **6,45** (br, 6H, Py(3)), **4,01** (d, $^1J_{PH}$=197 Hz, 1H, PH); **1,84** (s, 18H, ^{t}Bu-*ortho*); **1,39** (s, 9H, ^{t}Bu-*para*).

RMN $^{13}C\{^1H\}$ (Toluène d^8): **151,8** (Py(2)); **149,8** (d, J=5,7 Hz, C-*ipso* Mes*); **141,53** (AXX', ΔJ=104 Hz, C-*ipso* $DPPMS_2$); **131,25** (t, J_{PC}=6,2 Hz, C-*ortho* $DPPMS_2$); **130,14** (s); **128,26** (t, J_{PC}=6,2Hz, C-meta); **123,53** (Py(3)); **33,17** (d, J=7,5 Hz, CH_3-Ortho, Mes*); **32,1** (CH_3-*para* Mes*); **38,6** (C^tBu *ortho* Mes*); **34,75**, (C^tBu *para* Mes*).

Composé 10



Une solution de dianion **1** dans un mélange toluène/diéthyléther (0,27 mmol, 1,9 mL) est ajoutée à une suspension de $ScCl_3(THF)_3$ (0,27 mmol, 101 mg) dans 5 mL de toluène. Après une heure d'agitation, 36 mg (0,22 mmol) d'hexaméthyldisilylamidure de lithium sont ajoutés à la solution, qui est ensuite tirée à sec. Le complexe **10** est extrait au pentane dans un montage de type fritté Young, puis isolé sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 73%.

RMN $^{31}P\{^1H\}$ (pentane): **10** (s, PCP).

RMN ^1H: (benzène d^6): **7,8** (br, C-*ortho*); **6,9** (br, C-*méta*); **6,7** (br, C-*para*); **4,0** (br s, THF(2)); **1,3** ppm (br s, THF(3)); **0,46** (CH_3 TMS).

RMN $^{13}C\{^1H\}$ (benzène d^6): **136,4** (C-*ipso*); **131,7** (br, C-*ipso*), **130,1** (t, J=5Hz, C *ortho*); **127,1** (J=7Hz, C-*meta*); **126,5** (t, J_{PC}=6.5Hz, C-*para*); **71,6** (br, THF(2)); **25,5** (THF(3)); **64,4** (t, $^1J_{PC}$=71 Hz, PCP); **6,4** (s, TMS).

Analyse élémentaire: calculée (C, H, N, %) : 58,07/6,40/1,93. Mesurée : 57,86/6,35/1,79.

Transmétallation du scandium au ruthénium

30 mg (0,025 mmol) de $RuCl_2(PPh_3)_4$ sont ajoutés sous atmosphère d'azote à un tube RMN Young contenant une solution de 17 mg (0,025 mmol) de complexe **2b** dans le tétrahydrofurane (0,6 mL). La solution initialement très légèrement jaune vire instantanément au brun. La formation quantitative du produit $[(DPPMS_2)Ru(PPh_3)]_2$ en 15 minutes est suivie par RMN ^{31}P, avec l'apparition de deux signaux à 48,8 ppm (t, $^3J_{PP}$=11,8 Hz) et 57,6 ppm (t, $^3J_{PP}$=11,8 Hz) de même intensité, et la libération de deux équivalents de triphénylphosphine.[13]

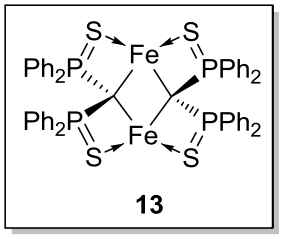
Transmétallation du scandium au cobalt

---

[13] Cantat, T. ;Demange, M. ; Mézailles, N. ; Ricard, L. ; Jean, Y. ; Le Floch, P., *Organometallics* **2005**, *24*, 4838–4841.

25,9 mg (0,2 mmol) de $CoCl_2$ sont ajoutés sous atmosphère d'azote à un tube Young contenant une solution de 155 mg (0,2 mmol) de complexe **2b** dans 5 mL de tétrahydrofurane. Une coloration verte apparaît instantanément et d'abondants cristaux verts se déposent en l'espace d'une demi-journée. Leur analyse par diffraction de rayons X donne la structure de l'espèce **12**, dont la caractérisation complète a été donnée ailleurs.[14]

Transmétallation du scandium au fer, et synthèse du composé 12



On ajoute 117,4 mg (0,5 mmol) de $FeCl_2(THF)_{1,5}$ à une solution du complexe **2b** (388,6 mg, 0,5 mmol) dans 10 mL de tétrahydrofurane, sous atmosphère d'azote et dans un tube young. Une coloration vert foncée apparaît instantanément, suivi de la précipitation d'un solide sombre. Ce dernier est filter, séché et lavé deux à trois fois avec du tétrahydrofurane dans lequel le complexe en question n'est que très peu soluble, afin d'en extraire les sels de scandium formés. Le solide est ensuite tiré à sec sous vide ; le complexe **13** est isolé avec un rendement de 30%.

RMN $^{31}P\{^1H\}$: silencieux.

RMN ^1H (benzène d^6): **10,08** (bs, 8H, H-Ar), **8,51** (bs, 8H, H-Ar), **7,02** (bs, 8H, H-Ar), **6,28** (bs, 4H, H-Ar), **4,5** (bs, 8H, H-Ar), **4,03** (bs, 4H, H-Ar).

RMN $^{13}C\{^1H\}$ (benzène d^6): **203,0** (bs, C-*ipso*), 179,3 (bs; C-*ipso*), **153,4** (bs, C-Ar), **141,5** (bs, C-Ar), **137,4** (bs, C-Ar), **132,4** (bs, C-Ar).

Analyse élémentaire (C,H, %): calculée: 59,77/4,01; Mesurée: 58,93/3,94. Ceci correspond à 10% de $ScCl_3(THF)_3$ résiduel (molaire).

Point de fusion: 252°C (décomposition).

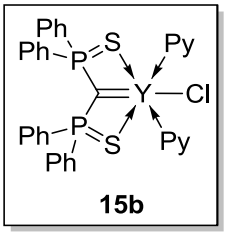
II.4 Chapitre IV

II.4.1 *Lutécium et yttrium*

Cette partie est constituée essentiellement de manipulations préliminaires effectués en fin de thèse ; toutes les espèces n'ont pas été parfaitement isolées et caractérisées ; dans certains cas on ne donnera que le rendement RMN.

[14] Heuclin, H., Cantat, T., Le Goff, X. F., Le Floch, P. & Mezailles, N. C. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, 2540–2546

Composé 15b



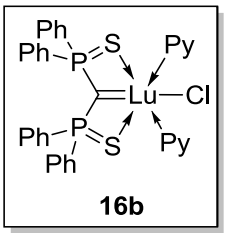
Un équivalent de dianion 1 (0,88 mmol, 7 mL) en solution dans un mélange toluène/éther est ajouté à un Schlenk contenant 393 mg (0,88 mmol) de $YCl_3(THF)_{3,5}$. La solution est laissée sous agitation durant 24h, puis les sels de lithium sont éliminés par centrifugation. 200 µL (2,8 équivalents, 2,5 mmol) de pyridine sont ensuite ajoutés, provoquant la précipitation d'une poudre blanche qui est filtrée sous vide dans un montage Young, puis lavée avec une fraction de 1 mL de toluène, puis deux fractions de 3 mL de pentane, et séchée. Le rendement est de 43%.

RMN $^{31}P\{^1H\}$ (THF) : **12,8** (d, $^2J_{PY}$=15 Hz)

RMN ^1H (THF d^8): **8,55** (m, 4H, Py(2)); **7,66** ppm, (m, 2H, Py (3)); **7,51** (m, 8H; C-*ortho*); **7,25** (m, 4H, Py(4)) ; **7,18** (m, 4H, C-*para*); **7,08** (m, 8H, C-*meta*).

RMN $^{13}C\{^1H\}$ (THF d^8): **150,84** (s, Py(2), corr 8.55); **144,30** (AXX', Δ=78 Hz, C-*ipso*); **136,14** (s, Py(4),); **131,60** (AXX', Δ=22,8 Hz, C-*ortho*, corr 7.51); **129,36** (s, C-*para*); **127,92** (AXX', Δ=21.46 Hz , C-*meta*); **124,22** (s, Py(3)).

Composé 16b



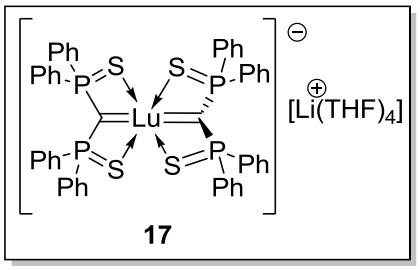
4,5 mL d'une solution de dianion **1** dans un mélange toluène/diéthyléther à 0,9 M est ajouté à 0,4 mmol (112,5mg) de $LuCl_3$ fraîchement solvaté par quatre heure de chauffage dans du tétrahydrofurane sous pression réduite, puis séchage soigneux. L'addition se fait goutte à goutte, sous atmosphère d'azote. La solution résultante, d'une couleur jaune très pâle, est laissée sous agitation durant 10h. Les sels de lithium formés sont retirés par centrifugation, puis une goutte de pyridine (0,08 mL,) est ajoutée à la solution, ce qui provoque l'apparition d'un précipité blanc fin. Le solide est récupéré par filtration, lavé par deux à trois petites fractions de diéthyléther puis 2 mL de pentane, et séché. Le complexe **16b** est isolé avec un rendement de 34%.

RMN $^{31}P\{^1H\}$ (THF d^8): **11,3** (br s, Ph_2PS)

RMN ^{1}H (THF d^{8}): **8,67** (br, 2H, Py(2)); **7,74** (1H, Py(4)); **7,53** (m, 8H, C-*ortho*), **7,28** (2H, Py(3)); **7,22** (4H, C-*para*); **7,11** (m, 8H, C-*meta*); **3,65** (m, 4H, THF(2)); **1,81** (m, 4H, THF(3)).

RMN ^{13}C{^{1}H} (THF d^{8}): **151,04** (s, CH, Py(2)); **144,20** (AXX', Δ=75.6 Hz, C-*ipso*); **136,7** (s, CH, Py(4)); **131,50** (AXX', Δ=16.0 Hz, C-*ortho*); **129,46** (s, C-*para*); **127,98** (AXX', 15,7 Hz, CH, C-*meta*); **124,35** (s, CH, Py(3)); **68,28** (s, CH_2, THF(2)); **26,43** (s, CH_2, THF(3)).

Composé 17



Dans une boîte à gant sous atmosphère d'argon, 4 mL (0,4 mmol) d'une solution de dianion dans le toluène sont ajoutés à un Schlenk contenant 56,2 mg (0,2 mmol) de $LuCl_3$. Après une journée sous agitation, les sels de lithium sont centrifugés, et un large excès de DME est ajouté au filtrat, provoquant la précipitation d'une poudre blanche, qui est récupérée par filtration en montage Young sous vide, lavée par reflux d'éther, puis condensation de pentane, et séchée. Le complexe **17$_{DME}$** est isolé avec un rendement de 65% ;

Sa dissolution à chaud dans le tétrahydrofurane deutéré dans un tube RMN et le refroidissement de cette solution donne des cristaux de l'espèce **17** en quantité importante.

RMN ^{1}H (THF d^{8}): **7,62** (m, 8H, C-*meta*); **7,0-6,96** (m, 12H, C-*ortho/para*); le THF étant deutéré, il n'est pas détecté.

RMN ^{13}C{^{1}H} (THF d^{8}): **131,7** (t, J_{PC}=5,8 Hz,); **128,2** (s, C-*para*); **127,2**(t, J_{PC}=6,0 Hz,); le THF étant deutéré, il n'est pas détecté.

Réaction de la benzophénone sur le composé 17.

En boîte à gant sous atmosphère d'argon, 57 mg (0,05 mmol) de complexe **17$_{DME}$** est dissous à chaud dans 2 mL de tétrahydrofurane deutéré dans un tube RMN Young, puis deux équivalents de benzophénone (20 mg, 0,10 mmol) sont ajoutés. La réaction est suivie en RMN ^{31}P et RMN ^{1}H.

Réactivité du composé 15b vis-à-vis de la benzophénone

En boîte à gant sous atmosphère d'argon, 36 mg (0,05 mmol) de complexe **15b** est dissous dans environ 2 mL de tétrahydrofurane deutéré dans un tube RMN Young,

puis un équivalent (10 mg, 0,05 mmol) de benzophénone est ajouté. La réaction est suivie en RMN ^{31}P et RMN ^{1}H.

Dimérisation du phénylacétylène par le complexe 16b

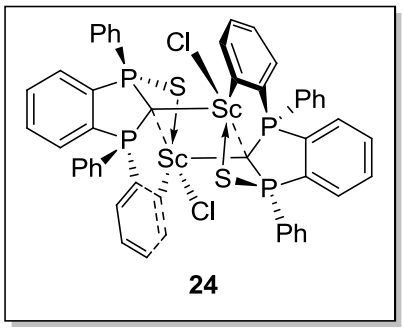
En boîte à gant sous atmosphère d'argon, 1,3 µL (0,01 mmol) de phénylacétylène fraîchement distillé à froid sous vide est ajouté à un tube contenant 10 mg de complexe 16b (0,01 mmol). Après 15 minutes, une deuxième addition de phénylacétylène est effectuée. La réaction est suivie par RMN ^{31}P et RMN ^{1}H.

Réaction du phénylacétylène avec le complexe 17

En boîte à gant sous atmosphère d'argon, 10 mg (0.007 mmol) de complexe **17** sont placés dans un tube RMN contenant 2 mL de tétrahydrofurane. On remarque que tout le complexe n'est pas soluble, malgré des tentatives de dissolution à chaud. Sous atmosphère d'argon en boîte à gant, sont ajoutés 0,8 µL (0,007 mmol) de phénylacétylène fraîchement distillé à froid sous vide. La réaction est suivie par RMN ^{31}P.

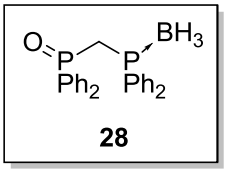
II.4.2 *Variations autour du motif DPPMX$_2$*

Conditions de formations de l'espèce 24



Dans un montage Young comportant deux cavités séparées par un fritté, l'une munie d'un barreau aimanté, on ajoute 294 mg (0,8 mmol) de $ScCl_3(THF)_3$ à une solution de dianion **1** (0,8 mmol, 8,7 mL) dans un mélange toluène/éther. Après 6h d'agitation, la solution est filtrée, les sels de lithium restant dans un compartiment, la solution passant dans l'autre. Cette dernière est alors réduite, et lorsque l'ébullition devient plus lente, la majeure partie du diéthyléther et du tétrahydrofurane libre ayant été évaporés, la solution est concentrée très lentement par condensation sous vide statique du solvant dans le compartiment initial. En une semaine, des cristaux apparaissent, qui grossissent en un mois. La résolution de leur structure par diffraction de rayons X donne la structure de l'espèce **24**. On récolte 25 mg de cristaux (13% de « rendement »).

Composé 28



Un équivalent de dibrome (129 µL, 2,5 mmol) est additionné goutte à goutte à une solution de bisdiphénylphosphinométhane (961 mg, 2,5 mmol) dans 60 mL de dichloromethane placée sous atmosphère d'azote et à -76°C. Le retour de la solution à température ambiante sous vigoureuse agitation provoque sa décoloration de jaune à incolore. Un spectre RMN ^{31}P confirme la formation de l'espèce [Ph_2P-CH_2-$PBrPh_2^+$; Br^-], caractérisée par deux doublets à 22,8 et 58,5 ppm. 282 mg (2,5 mmol) de DABCO sont ensuite ajoutés sous flux d'azote, puis un équivalent d'eau (45 µL) préalablement dégazée par barbotage d'azote pendant une heure. Le précipité blanc formé est retiré par filtration à l'aide d'une canule équipée d'un filtre. L'espèce Ph_2P-CH_2-$POPh_2$ restant en solution est caractérisée par deux doublets à -27 ppm et 29 ppm. La solution est tirée à sec et le résidu dissous dans 60 mL de THF sec sous atmosphère d'azote. 474 µL (5 mmol) de BH_3SMe_2 pur sont ensuite ajoutés à -78°C sous vigoureuse agitation, puis la solution est ramenée à température ambiante. Le produit final est obtenu avec un rendement de 53% après séparation par chromatographie sur gel de silice (éluant : CH_2Cl_2/Et_2O 95/5 puis 90/10 puis 85/15 puis Et_2O pur), et sans optimisation supplémentaire, les sous-produits étant le bisoxyde et le bis-adduit borane qui peuvent être recyclés.

RMN $^{31}P\{^1H\}$ (CH_2Cl_2): **23,24** (d, P=O, $J^2_{P\text{-}P}$=15,5 Hz); **13,9** (br d, P-BH_3).

RMN $^{31}P\{^1H\}$(benzène d^6) : **23,3** (d, 20,8Hz) ; **15,2.**

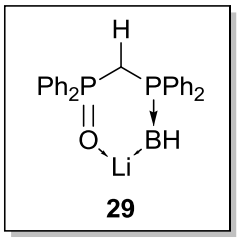
RMN ^1H (CD_2Cl_2): **7,87** (m, 4H, C-*ortho*, Ph-PO); **7,58** (m, H=4, C-*ortho*, Ph-PBH_3); **7,47-7.28** (m, I=12, Ar-H m/p, Ph-PX); **3.37**(dd, I=2, CH_2, $^2J_{PH}$= 12.0, 9.8 Hz); **1.68-0.45** (br t, BH_3).

RMN ^1H (benzène d^6): **8,17** (m, 4H, C-*ortho*, Ph-PO); **7,38** (m, 4H, C-*ortho*, Ph-PBH_3); **6,94-6,81** (m, 12H, C-*meta/para* Ph-PX); **3,08** (dd, 2H, CH_2, $^2J_{PH}$=11,8 /9,3 Hz); **2,5-1,4** (br m, BH_3).

NMR $^{13}C\{^1H\}$ (CH_2Cl_2): **135,53** (AXX', C-*ipso*, $^1J_{PC}$=103,6 Hz, $^3J_{PC=}$1,6 Hz); **135,32** (d, C-*ortho* PhPO, $^2J_{PC}$=10,2 Hz); **133,97** (d, C-*para* PO, $^4J_{PC}$=2,5 Hz); **133,63** (d, C- *para* PBH_3, $^4J_{PC}$=2,5 Hz); **132,69** (d, C-*ortho* PBH_3, $^2J_{PC}$=9,4 Hz); **130,84** (d, C-*meta*, $^3J_{PC}$=7,7Hz); **130,69** (d, C- *meta*, $^3J_{PC}$=6,3 Hz, PBH_3); **130,34** (AXX', C-*ipso*, $^1J_{PC}$=56,8 Hz, $^3J_{PC}$=2,7 Hz, PBH_3); **30,37** (dd, CH_2, $^1J_{PC}$ = 61,9 ;25,9 Hz).

NMR $^{13}C\{^1H\}$ (benzène d^6): **134,90** (AXX', C- *ipso,* $^1J_{PC}$=); **134,35** (d, C-*ortho* PhPO, J=10,2 Hz); **131,28** (s); **131,21** (s); **130,71** (9,45 Hz); **129,12** (C-*ipso*, 10,5 Hz); **128,68** (5,4 Hz); **128,44** (3.9 Hz); **128,34** (s) **29.59** (dd, CH_2, $^1J_{PC}$ =61,7 ; 26,2 Hz).

Composé 29



Un équivalent de MeLi (100 µL, 1,6M) en solution dans le diéthyléther est ajouté goutte à goutte à une solution de $(Ph_2PO)CH_2(Ph_2PBH_3)$ (66,2 mg, 0,16 mmol) dans le tétrahydrofurane à -78°C. La solution jaunit lorsqu'elle est ramenée à température ambiante. Elle est ensuite tirée à sec, le résidu est lavé avec une petite fraction d'éther puis séché, et le produit **28** est isolé avec un rendement de 90%.

RMN $^{31}P\{^1H\}$ (THF): **34,58** (br, 1P, PO); **5,94** (br, 1P, PBH_3)

RMN $^{31}P\{^1H\}$(Toluène) : **43,1**, **4,5** ppm

RMN ^1H (THF d^8): **7,80-7,72** (m, 8H, C-*ortho* PO/PBH_3); **7,26-7,17** (m, C-*meta/para* PO/PBH_3); **3,62** (br s, I=4, THF(2)); **1,76** (br s, 4H, THF(3)); **1,44** (dd, 1H, PCHP, $^2J_{PH}$=11,6/7,0 Hz).

RMN ^1H (Toluène d^8): **7,8** (m, 8H); **7,07** (m, 8H); **6,9** (m, 4H); **1.83** (dd, 11,4; 2.9 Hz, 1H).

RMN $^{31}P\{^1H\}$ (Et_2O): **39,70**; **5,54**

RMN $^{31}P\{^1H\}$ (Tol-d^8): **44,11** ppm (d, 49.00 Hz); **5,04** ppm (br)

RMN $^{13}C\{^1H\}$ (THF d^8): **142,48** (dd, C-*ipso* PO, $^1J_{PC}$=108,3 Hz, $^3J_{PC}$=6 Hz); **141,59** (dd, C *ipso* PBH_3, $^1J_{PC}$=58,0 Hz, $^3J_{PC}$=5,3 Hz); **131,28** (d, C-*meta* PO, $^3J_{PC}$=9,4 Hz); **131,26** (d, C-*meta* PBH_3, J^3_{PC}=9,4 Hz); **128,49** (d, C-*para* PO, $^4J_{PC}$=2,6 Hz); **127,73** (d, C-*para* PBH_3, $^4J_{PC}$=2,3 Hz); **127,01** (d, C-*ortho* PO, $^2J_{PC}$=10,9 Hz); **126,87** (d, C-*ortho* PBH_3, $^2J_{PC}$=12,8 Hz); **67,23** (s, THF(2)); **25,40** (s, THF(3)); **14,01** (dd, PCHLiP, $^1J_{PC}$=142,7 Hz, 76,6 Hz).

Deutérolyse du composé 30

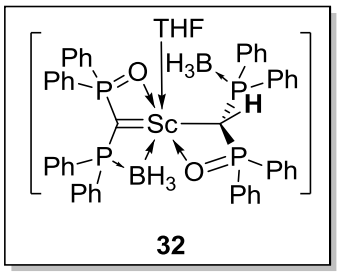
Deux équivalents de MeLi (200 µL, 1,6M) en solution dans le diéthyléther sont ajoutés goutte à goutte à une solution de $(Ph_2PO)CH_2(Ph_2PBH_3)$ (66,2 mg, 0,16 mmol) dans le toluène à -78°C. La solution jaunit lorsqu'elle est ramenée à température ambiante. Après 24h, on discerne deux nouveaux signaux larges en plus de celui du monoanion (43,1 ppm et 4,5 ppm), à 42,5 ppm et 5 ppm. L'addition d'un excès d'eau lourde provoque la précipitation d'espèces blanches ; les produits organiques sont extraits au dichlorométhane, puis séchés sur $MgSO_4$ et enfin isolés sous forme d'une poudre blanche.

RMN $^{31}P\{^1H\}$ (CH_2Cl_2): **23,24** (d, P=O, J^2_{P-P}=15,5 Hz); **13,9** (br d, P-BH_3).

RMN ^{1}H (CD_2Cl_2): **7,87** (m, 4H, C-*ortho*, Ph-PO); **7,58** (m, H=4, C-*ortho*, Ph-PBH_3); **7,47-7,28** (m, 12H, C-*meta/para*, Ph-PX); **3,37**(dd, 0,3H, CH_2, $^2J_{PH}$= 12,0/9,8 Hz); **1,68-0,45** (br t, BH_3).

RMN ^{1}H (benzène d^6): **8,17** (m, 4H, C-*ortho*, Ph-PO); **7,38** (m, 4H, C-*ortho*, Ph-PBH_3); **6,94-6,81** (m, 12H, C-*meta/para* Ph-PX); **3,08** (dd, 0,3H, CH_2, $^2J_{PH}$=11,8 /9,3 Hz); **2,5-1,4** (br m, BH_3).

Synthèse du composé 32



32

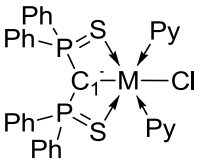
123 mg (0,3 mmol) de ligand neutre $PBPOH_2$ sont ajoutés à une solution de 80 mg (0,15 mmol) de $Sc(Bz)_3(THF)_3$ dans 8 mL de toluène deutéré. Cette addition provoque l'éclaircissement progressif de la solution initiale ; cependant la RMN du proton montre la présence de protons PCHP et de benzyle résiduel. La solution est donc portée à 70°C pendant 2 jours, jusqu'à disparition des signaux du benzyle en RMN ^{1}H. Bien que l'espèce **32** soit majoritaire, il y a trop de sous-produits pour pouvoir espérer une séparation par une méthode autre qu'une cristallisation. Une condensation d'un excès de pentane laissé à diffuser sur une période de deux mois n'a pas suffi pour l'obtension de tels cristaux. Rendement RMN= 80%

RMN $^{31}P\{^1H\}$(toluène d^8) : **44,8** (b d, 1P) ; **43,4** (b, 1P) ; **3,0** (b) ; **1,9** (b)

RMN ^{1}H (toluène d^8) : **7,90** (br m,Ar), **7,78** (br m,Ar), somme= 12H, (recouvrement), **7,6-7,3** (m, 6H); **7,23-6,2** (m, 26H) **1,6** (t, 1H, $^2J_{PH=}$11,0 Hz).

III Calculs

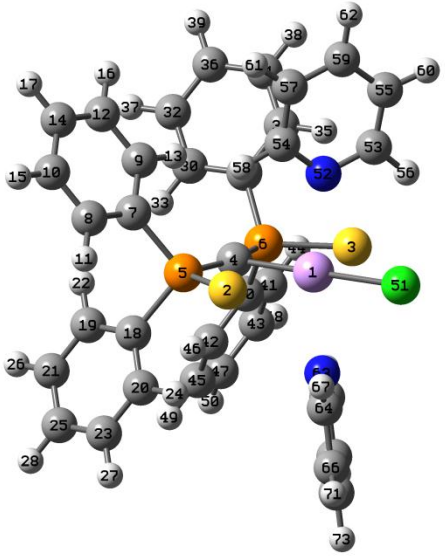
III.1 Chapitre II



M: Def2-QZVP
P,S, Cl, N, C_1: 6-31+G*
C,H: 6-31G

Schéma 40 : Bases utilisées pour cette étude, la généralisation aux autres espèces se fait en gardant la première sphère de coordination en 6-31+G*, et le même type de base (avec potentiel pour le zirconium) pour les métaux et ions. La fonctionnelle utilisée est B3PW91.

Trois plus basses fréquences, thermochimie pour 2b



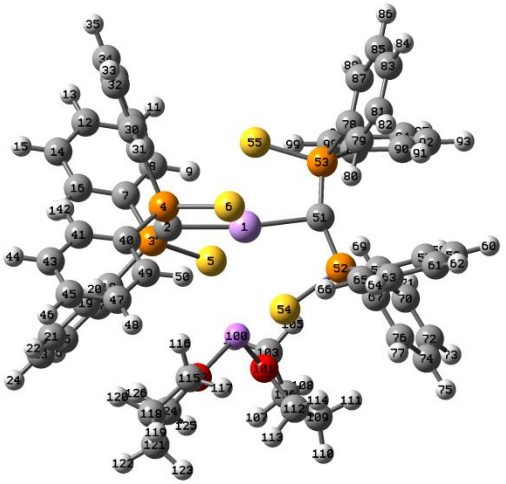
	1	2	3
	A	A	A
Frequencies	14.0321	19.6679	25.3259
Red. masses	5.8189	5.6720	6.9161
Frc consts	0.0007	0.0013	0.0026
IR Inten	0.0079	1.0598	2.0382

Sum of electronic and zero-point Energies= -4160.125840
Sum of electronic and thermal Energies= -4160.084051
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -4160.083106
Sum of electronic and thermal Free Energies= -4160.207362
HF= -4160.6885926

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	21	0	0.000046	2.034513	-0.000244
2	16	0	0.218084	1.378527	2.527263
3	16	0	-0.217959	1.378042	-2.527603
4	6	0	0.000088	-0.175818	-0.000036
5	15	0	0.152569	-0.477735	1.632092
6	15	0	-0.152527	-0.478050	-1.632097
7	6	0	-1.225129	-1.423902	2.396571
8	6	0	-1.212038	-1.710689	3.768609
9	6	0	-2.307646	-1.834853	1.615050
10	6	0	-2.269606	-2.407093	4.346913
11	1	0	-0.376021	-1.384294	4.383184
12	6	0	-3.366091	-2.535967	2.197125
13	1	0	-2.319262	-1.600782	0.553846
14	6	0	-3.347708	-2.822308	3.560670
15	1	0	-2.254934	-2.625965	5.411708
16	1	0	-4.202240	-2.857299	1.581135
17	1	0	-4.171633	-3.367857	4.014248
18	6	0	1.629654	-1.447446	2.153624
19	6	0	1.640011	-2.836106	1.957627
20	6	0	2.763633	-0.821635	2.680700
21	6	0	2.769662	-3.584273	2.281645
22	1	0	0.760149	-3.334913	1.556908
23	6	0	3.894486	-1.573096	3.002875
24	1	0	2.748440	0.252258	2.848081
25	6	0	3.900094	-2.952865	2.803909
26	1	0	2.765693	-4.661050	2.131429
27	1	0	4.769111	-1.078343	3.418035
28	1	0	4.779748	-3.537692	3.061235
29	6	0	-1.629683	-1.447789	-2.153370
30	6	0	-1.640078	-2.836421	-1.957172
31	6	0	-2.763683	-0.822009	-2.680438
32	6	0	-2.769787	-3.584589	-2.280985
33	1	0	-0.760201	-3.335203	-1.556458
34	6	0	-3.894594	-1.573472	-3.002407
35	1	0	-2.748462	0.251859	-2.847976
36	6	0	-3.900238	-2.953212	-2.803243
37	1	0	-2.765846	-4.661345	-2.130618
38	1	0	-4.769235	-1.078744	-3.417564
39	1	0	-4.779937	-3.538041	-3.060409
40	6	0	1.225087	-1.424452	-2.396432
41	6	0	1.211979	-1.711450	-3.768425
42	6	0	2.307559	-1.835383	-1.614839
43	6	0	2.269484	-2.408047	-4.346612
44	1	0	0.375998	-1.385067	-4.383057
45	6	0	3.365942	-2.536690	-2.196795
46	1	0	2.319186	-1.601137	-0.553672

47	6	0	3.347540	-2.823243	-3.560295
48	1	0	2.254801	-2.627083	-5.411373
49	1	0	4.202058	-2.858004	-1.580750
50	1	0	4.171416	-3.368941	-4.013782
51	17	0	0.000013	4.468672	-0.000954
52	7	0	-2.350958	2.294586	0.145210
53	6	0	-2.964918	3.034012	-0.792850
54	6	0	-3.095466	1.788556	1.139459
55	6	0	-4.332298	3.283922	-0.779990
56	1	0	-2.326517	3.442491	-1.569588
57	6	0	-4.469243	1.992013	1.231795
58	1	0	-2.559352	1.214918	1.888837
59	6	0	-5.101450	2.753059	0.252964
60	1	0	-4.775491	3.891690	-1.562772
61	1	0	-5.020781	1.561581	2.061790
62	1	0	-6.172257	2.934655	0.296593
63	7	0	2.351047	2.294590	-0.145365
64	6	0	2.964851	3.034484	0.792423
65	6	0	3.095707	1.788092	-1.139260
66	6	0	4.332226	3.284421	0.779640
67	1	0	2.326330	3.443326	1.568872
68	6	0	4.469492	1.991539	-1.231501
69	1	0	2.559723	1.214066	-1.888432
70	6	0	5.101539	2.753075	-0.252947
71	1	0	4.775294	3.892578	1.562191
72	1	0	5.021161	1.560716	-2.061206
73	1	0	6.172348	2.934675	-0.296510

Trois plus basses fréquences, thermochimie pour 3.



	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	10.9342	12.1213	14.0396
Red. masses --	5.8466	5.7654	6.3623
Frc consts --	0.0004	0.0005	0.0007
IR Inten --	0.0123	0.1236	0.3579

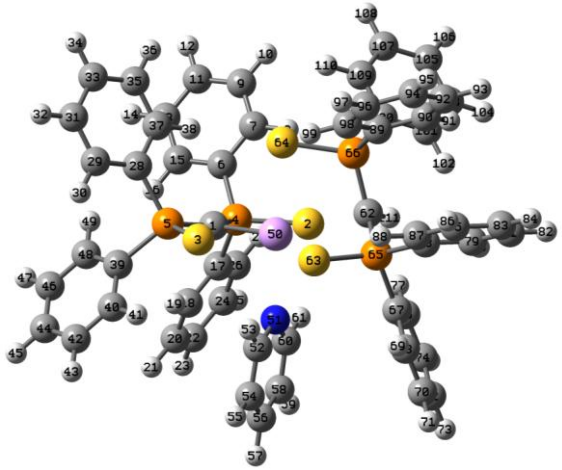
Sum of electronic and zero-point Energies=	-6118.210853
Sum of electronic and thermal Energies=	-6118.141085
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-6118.140141
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-6118.330175
HF=	-6119.218921

8

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	21	0	0.071069	-0.478961	-0.117302
2	6	0	-2.170562	-0.663880	0.057250
3	15	0	-2.467490	0.286101	1.379520
4	15	0	-2.413625	-1.834179	-1.110702
5	16	0	-0.706287	1.303818	1.782489
6	16	0	-0.630968	-2.031570	-2.102114
7	6	0	-2.947566	-0.566867	2.942045
8	6	0	-1.968255	-1.013585	3.844301
9	1	0	-0.923631	-0.794238	3.648507
10	6	0	-2.335038	-1.741564	4.979860
11	1	0	-1.567862	-2.083504	5.667860
12	6	0	-3.680545	-2.028166	5.229510
13	1	0	-3.963479	-2.590032	6.114608
14	6	0	-4.661640	-1.588413	4.335221
15	1	0	-5.708601	-1.807291	4.522997
16	6	0	-4.298525	-0.863877	3.196509
17	1	0	-5.068154	-0.525776	2.508750
18	6	0	-3.825148	1.518684	1.213959
19	6	0	-4.685593	1.462098	0.109928
20	1	0	-4.511032	0.715706	-0.659398
21	6	0	-5.762024	2.352838	0.007721
22	1	0	-6.434077	2.289685	-0.843065
23	6	0	-5.976829	3.309610	1.003856
24	1	0	-6.816118	3.994863	0.929688
25	6	0	-5.110843	3.379045	2.103533
26	1	0	-5.276706	4.119646	2.880433
27	6	0	-4.040902	2.487357	2.209112
28	1	0	-3.375204	2.534044	3.066563
29	6	0	-2.929929	-3.482354	-0.496171
30	6	0	-3.255111	-4.509390	-1.399517
31	1	0	-3.221792	-4.320816	-2.468831
32	6	0	-3.609155	-5.774170	-0.927470
33	1	0	-3.856640	-6.563347	-1.631122
34	6	0	-3.637511	-6.026476	0.449571
35	1	0	-3.910582	-7.011953	0.815080
36	6	0	-3.306765	-5.012125	1.350761
37	1	0	-3.317878	-5.203927	2.419076
38	6	0	-2.951588	-3.743070	0.880237
39	1	0	-2.680875	-2.956949	1.576835
40	6	0	-3.732301	-1.439162	-2.340421
41	6	0	-5.084911	-1.643360	-2.012251

42	1	0	-5.347901	-2.093103	-1.058734
43	6	0	-6.092879	-1.287375	-2.912577
44	1	0	-7.133359	-1.459054	-2.652836
45	6	0	-5.761731	-0.723962	-4.150127
46	1	0	-6.545210	-0.455795	-4.852721
47	6	0	-4.419472	-0.520556	-4.483882
48	1	0	-4.156751	-0.096974	-5.448915
49	6	0	-3.408831	-0.876920	-3.584559
50	1	0	-2.362476	-0.740782	-3.843302
51	6	0	2.298116	-0.506947	-0.124979
52	15	0	2.676507	0.718847	-1.169453
53	15	0	2.589205	-1.817883	0.871798
54	16	0	0.876811	1.569120	-1.746377
55	16	0	0.756589	-2.360557	1.601024
56	6	0	3.562621	0.245876	-2.711941
57	6	0	4.952955	0.035179	-2.675095
58	1	0	5.507839	0.234535	-1.762486
59	6	0	5.627875	-0.427294	-3.807360
60	1	0	6.701724	-0.583679	-3.768584
61	6	0	4.922079	-0.689620	-4.986478
62	1	0	5.447609	-1.048735	-5.866197
63	6	0	3.539241	-0.489374	-5.028044
64	1	0	2.986062	-0.693728	-5.939730
65	6	0	2.860637	-0.023619	-3.897421
66	1	0	1.786723	0.133579	-3.926321
67	6	0	3.751191	2.046665	-0.484508
68	6	0	4.055916	2.040032	0.883977
69	1	0	3.651126	1.250668	1.510461
70	6	0	4.886276	3.027777	1.426568
71	1	0	5.132647	3.001718	2.483741
72	6	0	5.412013	4.030100	0.605875
73	1	0	6.070308	4.786823	1.022889
74	6	0	5.099314	4.049981	-0.759867
75	1	0	5.510114	4.824614	-1.400937
76	6	0	4.272158	3.063811	-1.303139
77	1	0	4.040688	3.074181	-2.364546
78	6	0	3.349306	-3.269389	0.049128
79	6	0	3.402202	-3.326064	-1.350404
80	1	0	3.024388	-2.491018	-1.931316
81	6	0	3.926861	-4.454177	-1.989644
82	1	0	3.962913	-4.488391	-3.074044
83	6	0	4.396699	-5.532373	-1.235810
84	1	0	4.802107	-6.408765	-1.732703
85	6	0	4.338496	-5.484988	0.162072
86	1	0	4.695423	-6.324646	0.750990
87	6	0	3.815599	-4.360364	0.802870
88	1	0	3.762824	-4.332041	1.887421
89	6	0	3.741739	-1.489302	2.271211
90	6	0	5.128823	-1.444493	2.041887
91	1	0	5.521727	-1.672988	1.055033
92	6	0	6.006528	-1.118955	3.078782
93	1	0	7.076143	-1.094547	2.892622
94	6	0	5.509178	-0.831204	4.355008
95	1	0	6.192720	-0.583102	5.161612
96	6	0	4.131816	-0.872433	4.589705
97	1	0	3.741340	-0.657889	5.580168
98	6	0	3.251246	-1.201265	3.553667
99	1	0	2.180554	-1.246951	3.729926
100	3	0	-0.332914	2.969141	-0.049428
101	8	0	0.527787	4.453617	0.773956
102	8	0	-1.720415	3.655576	-1.157404
103	6	0	0.881186	4.577038	2.200314
104	1	0	-0.009296	4.312161	2.771779
105	1	0	1.684449	3.866042	2.422811
106	6	0	1.337483	6.024746	2.344898
107	1	0	0.472234	6.690887	2.447771
108	1	0	1.987067	6.172492	3.212665
109	6	0	2.066197	6.278926	1.011194
110	1	0	2.123315	7.341856	0.758105
111	1	0	3.086407	5.884021	1.057964
112	6	0	1.239114	5.486790	-0.008607
113	1	0	0.477045	6.099041	-0.501993
114	1	0	1.846626	4.979881	-0.761843
115	6	0	-2.135158	3.087295	-2.463544
116	1	0	-2.330029	2.022776	-2.318269
117	1	0	-1.292427	3.214358	-3.148773
118	6	0	-3.370870	3.890815	-2.881872
119	1	0	-3.422692	4.028700	-3.965824
120	1	0	-4.284636	3.381198	-2.558814
121	6	0	-3.212973	5.220334	-2.120621
122	1	0	-4.163084	5.747137	-1.991009
123	1	0	-2.519248	5.886811	-2.647388
124	6	0	-2.614997	4.766476	-0.792766
125	1	0	-2.003170	5.516986	-0.288009
126	1	0	-3.380462	4.390544	-0.105984

Trois plus basses fréquences, thermochimie pour 4.

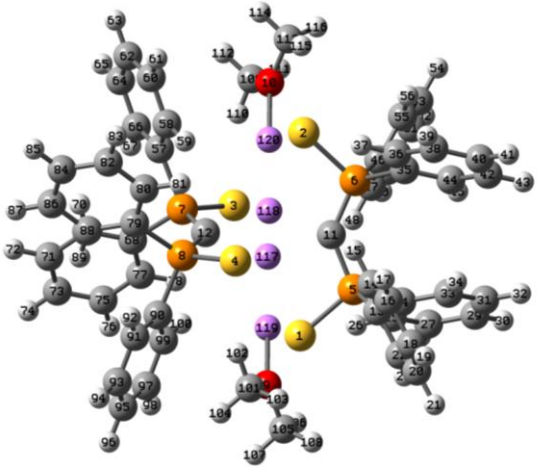


	1	2	3
	A	A	A
Frequencies	11.5421	15.7620	17.5656
Red. masses	6.2498	5.9505	6.1356
Frc consts	0.0005	0.0009	0.0011
IR Inten	0.0365	0.0832	0.5014

Sum of electronic and zero-point Energies=	-5895.295941
Sum of electronic and thermal Energies=	-5895.233836
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-5895.232891
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-5895.402140
HF=	-5896.1562387

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	-2.149769	-0.090583	-0.203425
2	16	0	-0.498685	-0.057328	2.221508
3	16	0	-1.108285	0.519864	-2.875887
4	15	0	-2.368492	-0.347187	1.436370
5	15	0	-2.701741	-0.147027	-1.788588
6	6	0	-3.003030	-1.994328	1.963684
7	6	0	-2.124229	-3.002332	2.374371
8	1	0	-1.061717	-2.784499	2.444621
9	6	0	-2.612481	-4.268599	2.698104
10	1	0	-1.922643	-5.043207	3.024278
11	6	0	-3.977708	-4.538508	2.612514
12	1	0	-4.356574	-5.524904	2.868996
13	6	0	-4.859008	-3.537213	2.201584
14	1	0	-5.925107	-3.740735	2.136888
15	6	0	-4.374785	-2.271086	1.879091
16	1	0	-5.068531	-1.492306	1.569785
17	6	0	-3.545044	0.799254	2.264512
18	6	0	-4.181479	1.801468	1.528485
19	1	0	-3.988832	1.882196	0.461910
20	6	0	-5.055379	2.689083	2.160808
21	1	0	-5.552985	3.460531	1.578349
22	6	0	-5.289340	2.583034	3.530205
23	1	0	-5.970519	3.273153	4.022446
24	6	0	-4.648003	1.587216	4.272124
25	1	0	-4.826482	1.503450	5.341504
26	6	0	-3.780178	0.698861	3.642919
27	1	0	-3.280308	-0.074582	4.222033
28	6	0	-3.192581	-1.807853	-2.400185
29	6	0	-3.807033	-1.950317	-3.651861
30	1	0	-4.025401	-1.070735	-4.253149
31	6	0	-4.134857	-3.215746	-4.131447
32	1	0	-4.610928	-3.318681	-5.103611
33	6	0	-3.850315	-4.348924	-3.366198
34	1	0	-4.107842	-5.336533	-3.741353
35	6	0	-3.233750	-4.212032	-2.124145
36	1	0	-3.007936	-5.090503	-1.525054
37	6	0	-2.902323	-2.944746	-1.641563
38	1	0	-2.413067	-2.833868	-0.678059
39	6	0	-4.200369	0.861450	-2.162392
40	6	0	-4.098455	2.095135	-2.812328
41	1	0	-3.123787	2.428610	-3.160424
42	6	0	-5.235927	2.876478	-3.022685
43	1	0	-5.146877	3.830886	-3.536293
44	6	0	-6.482780	2.431080	-2.586489
45	1	0	-7.369098	3.038035	-2.754760
46	6	0	-6.592390	1.198313	-1.939682
47	1	0	-7.563251	0.842688	-1.603171
48	6	0	-5.458177	0.417354	-1.729337
49	1	0	-5.552819	-0.546417	-1.233302
50	21	0	-0.031114	0.385553	-0.408126
51	7	0	-0.448225	2.749188	-0.076335
52	6	0	-0.459815	3.567849	-1.141998
53	1	0	-0.135975	3.128552	-2.078586
54	6	0	-0.865738	4.896413	-1.072327
55	1	0	-0.855646	5.507372	-1.969977
56	6	0	-1.274893	5.411688	0.154903
57	1	0	-1.597548	6.446028	0.243952
58	6	0	-1.259992	4.571797	1.264291
59	1	0	-1.570483	4.919066	2.244862
60	6	0	-0.842445	3.254060	1.104215
61	1	0	-0.826721	2.560771	1.940760
62	6	0	2.391060	0.017374	0.658160
63	16	0	2.091844	1.425320	-2.008014
64	16	0	0.700645	-2.100860	-0.909739
65	15	0	3.110517	1.300965	-0.281356
66	15	0	2.383248	-1.662364	0.110173
67	6	0	3.042924	2.817619	0.749363
68	6	0	3.548797	3.997972	0.186715
69	1	0	3.927826	3.989719	-0.832792
70	6	0	3.567136	5.178768	0.923134
71	1	0	3.962716	6.086993	0.475637
72	6	0	3.083262	5.194351	2.232745
73	1	0	3.103731	6.115021	2.810411
74	6	0	2.570050	4.027710	2.794484
75	1	0	2.182050	4.033021	3.809972
76	6	0	2.543157	2.843330	2.055525
77	1	0	2.114568	1.952250	2.504102
78	6	0	4.919413	1.178222	-0.600810
79	6	0	5.804653	1.188130	0.486373
80	1	0	5.419888	1.274729	1.500833
81	6	0	7.177512	1.100695	0.274442
82	1	0	7.858328	1.114098	1.122104
83	6	0	7.677460	1.002858	-1.025908
84	1	0	8.750013	0.938414	-1.192004
85	6	0	6.800812	0.989335	-2.108669
86	1	0	7.186049	0.909999	-3.121978
87	6	0	5.423690	1.076375	-1.898964
88	1	0	4.732921	1.063264	-2.738108
89	6	0	3.830519	-2.125353	-0.925666
90	6	0	5.082480	-2.365390	-0.343976
91	1	0	5.212000	-2.285339	0.731671
92	6	0	6.166977	-2.723908	-1.140378
93	1	0	7.133009	-2.914400	-0.680194
94	6	0	6.011847	-2.840895	-2.522239
95	1	0	6.858736	-3.125646	-3.141836
96	6	0	4.769785	-2.597431	-3.105153
97	1	0	4.642328	-2.688700	-4.180826
98	6	0	3.679237	-2.243056	-2.311567
99	1	0	2.705554	-2.063056	-2.758436
100	6	0	2.542656	-2.705110	1.610072
101	6	0	3.294199	-2.298219	2.719265
102	1	0	3.768203	-1.320141	2.731216
103	6	0	3.437069	-3.143197	3.819588
104	1	0	4.014620	-2.814265	4.679740
105	6	0	2.837192	-4.401455	3.817602
106	1	0	2.948172	-5.058611	4.676356
107	6	0	2.089116	-4.811902	2.714019
108	1	0	1.616273	-5.790732	2.708868
109	6	0	1.937778	-3.967218	1.616268
110	1	0	1.337225	-4.275087	0.764018
111	1	0	2.437506	0.108223	1.737679

Trois plus basses fréquences, thermochimie pour 1.



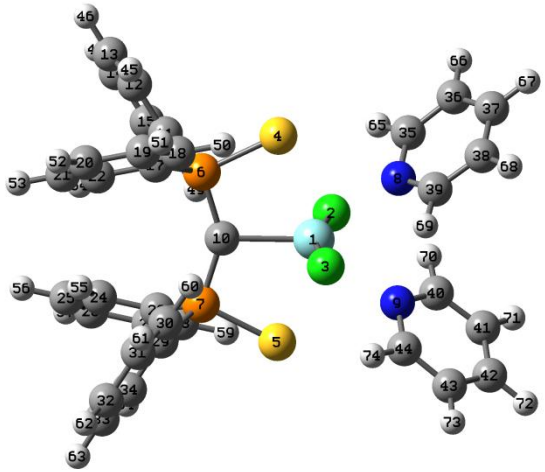
	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	10.6665	11.8883	12.9424
Red. masses --	5.7575	5.4444	6.0551
Frc consts --	0.0004	0.0005	0.0006
IR Inten --	0.0001	0.1245	0.0000

Sum of electronic and zero-point Energies=	-5225.490041
Sum of electronic and thermal Energies=	-5225.419554
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-5225.418610
Sum of electronic and thermal Free Energies	-5225.605776
HF=	-5226.4270172

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	16	0	0.960547	-2.174310	-1.978900
2	16	0	0.960964	2.174844	1.978250
3	16	0	-0.960710	2.174757	-1.978844
4	16	0	-0.960491	-2.174610	1.978162
5	15	0	2.455732	-1.307202	-0.842472
6	15	0	2.456093	1.306772	0.842520
7	15	0	-2.455831	1.307247	-0.842593
8	15	0	-2.455801	-1.306547	0.842641
9	8	0	0.000008	-5.087035	-0.000753
10	8	0	0.000318	5.087031	-0.000788
11	6	0	1.799705	-0.000139	0.000048
12	6	0	-1.799590	0.000411	0.000090
13	6	0	3.133640	-2.671852	0.201954
14	6	0	2.948053	-2.642357	1.591014
15	1	0	2.438305	-1.793120	2.035420
16	6	0	3.420050	-3.689802	2.391789
17	1	0	3.274070	-3.652666	3.467010
18	6	0	4.085442	-4.770884	1.809417
19	1	0	4.462108	-5.578103	2.430770
20	6	0	4.272189	-4.809594	0.420988
21	1	0	4.793379	-5.646768	-0.034538
22	6	0	3.794744	-3.770121	-0.378968
23	1	0	3.935793	-3.804037	-1.455634
24	6	0	3.854798	-0.969811	-1.998484
25	6	0	3.604329	-0.655559	-3.344359
26	1	0	2.585406	-0.698282	-3.718650
27	6	0	4.655244	-0.318831	-4.201815
28	1	0	4.447125	-0.084788	-5.241786
29	6	0	5.970769	-0.296849	-3.727962
30	1	0	6.787379	-0.041205	-4.396364
31	6	0	6.231074	-0.615540	-2.391902
32	1	0	7.251581	-0.611770	-2.020083
33	6	0	5.180665	-0.949067	-1.531389
34	1	0	5.394026	-1.207333	-0.498668
35	6	0	3.854488	0.968741	1.999166
36	6	0	3.603177	0.654630	3.344920
37	1	0	2.584107	0.697958	3.718735
38	6	0	4.653471	0.317275	4.202888
39	1	0	4.444702	0.083339	5.242751
40	6	0	5.969215	0.294502	3.729672
41	1	0	6.785350	0.038394	4.398477
42	6	0	6.230358	0.613051	2.393743
43	1	0	7.251038	0.608643	2.022408
44	6	0	5.180566	0.947227	1.532719
45	1	0	5.394586	1.205399	0.500112
46	6	0	3.135205	2.670857	-0.201859
47	6	0	2.949900	2.641337	-1.590958
48	1	0	2.439672	1.792398	-2.035380
49	6	0	3.422812	3.688358	-2.391744
50	1	0	3.277057	3.651208	-3.466996
51	6	0	4.088856	4.769027	-1.809344
52	1	0	4.466266	5.575891	-2.430709
53	6	0	4.275338	4.807754	-0.420882
54	1	0	4.797046	5.644595	0.034665
55	6	0	3.796976	3.768700	0.379088
56	1	0	3.937828	3.802627	1.455780
57	6	0	-3.134400	2.671747	0.201581
58	6	0	-2.949016	2.642439	1.590666
59	1	0	-2.439009	1.793442	2.035231
60	6	0	-3.421550	3.689769	2.391275
61	1	0	-3.275730	3.652789	3.466523
62	6	0	-4.087287	4.770529	1.808701
63	1	0	-4.464386	5.577647	2.429924
64	6	0	-4.273829	4.809049	0.420241
65	1	0	-4.795277	5.645981	-0.035437
66	6	0	-3.795850	3.769689	-0.379551
67	1	0	-3.936725	3.803459	-1.456245
68	6	0	-3.854530	0.969301	-1.998897
69	6	0	-5.180474	0.947992	-1.532053
70	1	0	-5.394135	1.206185	-0.499374
71	6	0	-6.230580	0.614009	-2.392762
72	1	0	-7.251152	0.609784	-2.021128
73	6	0	-5.969887	0.295434	-3.728772
74	1	0	-6.786262	0.039470	-4.397339
75	6	0	-4.654277	0.317966	-4.202373
76	1	0	-4.445862	0.083989	-5.242300
77	6	0	-3.603668	0.655131	-3.344719
78	1	0	-2.584692	0.698264	-3.718814
79	6	0	-3.853902	-0.968364	1.999613
80	6	0	-3.602302	-0.654371	3.345340
81	1	0	-2.583168	-0.697901	3.718957
82	6	0	-4.652391	-0.316863	4.203498
83	1	0	-4.443414	-0.083022	5.243342
84	6	0	-5.968209	-0.293821	3.730503
85	1	0	-6.784177	-0.037561	4.399454
86	6	0	-6.229640	-0.612240	2.394599
87	1	0	-7.250386	-0.607642	2.023445
88	6	0	-5.180052	-0.946552	1.533380
89	1	0	-5.394280	-1.204597	0.500782

90	6	0	-3.135253	-2.670602	-0.201539
91	6	0	-3.797447	-3.768134	0.379514
92	1	0	-3.938477	-3.801816	1.456188
93	6	0	-4.276012	-4.807191	-0.420329
94	1	0	-4.798049	-5.643783	0.035299
95	6	0	-4.089309	-4.768793	-1.808771
96	1	0	-4.466897	-5.575649	-2.430038
97	6	0	-3.422824	-3.688448	-2.391271
98	1	0	-3.276878	-3.651548	-3.466505
99	6	0	-2.949703	-2.641429	-1.590609
100	1	0	-2.439094	-1.792761	-2.035114
101	6	0	-0.503582	-5.884944	1.085074
102	1	0	-0.870080	-5.188171	1.841074
103	1	0	0.299989	-6.505954	1.501846
104	1	0	-1.325758	-6.522283	0.735826
105	6	0	0.498847	-5.884440	-1.089121
106	1	0	0.868737	-5.187423	-1.843246
107	1	0	-0.308221	-6.499861	-1.507414
108	1	0	1.317695	-6.527257	-0.742053
109	6	0	-0.499407	5.884430	-1.088773
110	1	0	-0.868810	5.187383	-1.843107
111	1	0	0.307043	6.500753	-1.506936
112	1	0	-1.318781	6.526359	-0.741311
113	6	0	0.503376	5.884981	1.085256
114	1	0	-0.300520	6.505620	1.501949
115	1	0	0.869984	5.188238	1.841232
116	1	0	1.325374	6.522695	0.736265
117	3	0	0.000061	0.000302	-1.228907
118	3	0	0.000029	0.000215	1.228855
119	3	0	0.001016	-3.163718	0.000049
120	3	0	0.000304	3.163684	-0.000422

Trois plus basses fréquences, thermochimie pour B.



	1	2	3
	A	A	A
Frequencies	14.5774	16.4496	23.4561
Red. masses	6.2159	6.0517	5.3273
Frc consts	0.0008	0.0010	0.0017
IR Inten	1.0578	0.0076	0.4712

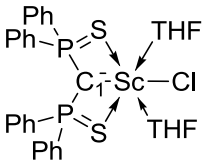
Sum of electronic and zero-point Energies=	-3906.474104
Sum of electronic and thermal Energies=	-3906.431415
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-3906.430471
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-3906.556025
HF=	-3907.0445924

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	40	0	1.462066	0.000494	-0.004808
2	17	0	1.814805	0.393733	-2.431222
3	17	0	1.808977	-0.391902	2.423482
4	16	0	0.603379	2.509389	0.474676
5	16	0	0.602535	-2.508734	-0.481422
6	15	0	-1.211288	1.599403	0.239854
7	15	0	-1.211639	-1.598602	-0.243089
8	7	0	3.459068	1.504307	0.194317
9	7	0	3.458274	-1.504802	-0.198287
10	6	0	-0.721422	0.001107	-0.006889
11	6	0	-2.121416	2.361618	-1.149405
12	6	0	-2.861117	3.545113	-0.980970
13	6	0	-3.480260	4.147097	-2.078637
14	6	0	-3.362244	3.576297	-3.350540
15	6	0	-2.619191	2.405464	-3.524482
16	6	0	-1.996903	1.799030	-2.429980
17	6	0	-2.277997	1.895778	1.699624
18	6	0	-1.717285	2.312929	2.916796
19	6	0	-2.523230	2.448923	4.051315
20	6	0	-3.890365	2.167702	3.980714
21	6	0	-4.454880	1.746847	2.771652
22	6	0	-3.654214	1.610291	1.635892
23	6	0	-2.284011	-1.900973	-1.697554
24	6	0	-3.659072	-1.610585	-1.630818
25	6	0	-4.464177	-1.751665	-2.762876
26	6	0	-3.905268	-2.181929	-3.971250
27	6	0	-2.539311	-2.467994	-4.044863
28	6	0	-1.728955	-2.327458	-2.914022
29	6	0	-2.115886	-2.356182	1.152524
30	6	0	-1.982832	-1.792148	2.431582
31	6	0	-2.600624	-2.395406	3.530371
32	6	0	-3.347620	-3.564569	3.362277
33	6	0	-3.473972	-4.136978	2.091907
34	6	0	-2.859378	-3.538166	0.989952
35	6	0	3.657123	2.509735	-0.685522
36	6	0	4.738600	3.385400	-0.602181
37	6	0	5.663265	3.224951	0.430531
38	6	0	5.463959	2.188877	1.343657
39	6	0	4.355126	1.357267	1.192218
40	6	0	4.356746	-1.358457	-1.194145
41	6	0	5.465767	-2.190360	-1.342485
42	6	0	5.662740	-3.225901	-0.428257
43	6	0	4.735631	-3.385575	0.602377

44	6	0	3.654061	-2.509724	0.682632
45	1	0	-2.951480	3.995533	0.002844
46	1	0	-4.051444	5.060233	-1.941546
47	1	0	-3.844920	4.045871	-4.202368
48	1	0	-2.520097	1.962933	-4.510414
49	1	0	-1.406154	0.898438	-2.563919
50	1	0	-0.654070	2.527008	2.966374
51	1	0	-2.081619	2.775866	4.987575
52	1	0	-4.514640	2.275822	4.862454
53	1	0	-5.516336	1.526586	2.713079
54	1	0	-4.100383	1.291094	0.698274
55	1	0	-4.100919	-1.283949	-0.693692
56	1	0	-5.524690	-1.527518	-2.701993
57	1	0	-4.532954	-2.293465	-4.850138
58	1	0	-2.102051	-2.802186	-4.980607
59	1	0	-0.666587	-2.545158	-2.965941
60	1	0	-1.388614	-0.893244	2.561255
61	1	0	-2.494906	-1.951664	4.515060
62	1	0	-3.826781	-4.031665	4.217447
63	1	0	-4.048122	-5.048917	1.959312
64	1	0	-2.956293	-3.989835	0.007353
65	1	0	2.920382	2.602230	-1.474124
66	1	0	4.842798	4.177157	-1.334977
67	1	0	6.514027	3.892050	0.523727
68	1	0	6.148463	2.023907	2.167794
69	1	0	4.153652	0.556284	1.893594
70	1	0	4.157184	-0.557704	-1.896336
71	1	0	6.152238	-2.026029	-2.165113
72	1	0	6.513615	-3.893187	-0.519038
73	1	0	4.837995	-4.176894	1.335904
74	1	0	2.915327	-2.601647	1.469437

III.2 Chapitre III

III.2.1 *Partie 1 : métala-Wittig*

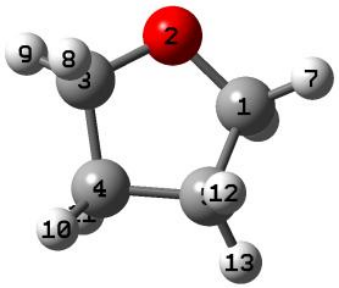


2a

Sc: lanl2dz
C_1, P, S, Cl, THF: 6-31G*
C,H: 3-21G*
Benzophénone: 6-31G*

Schéma 41 : Bases utilisées pour cette étude. La fonctionnelle utilisée est B3PW91.

Trois plus basses fréquences, thermochimie pour le THF.



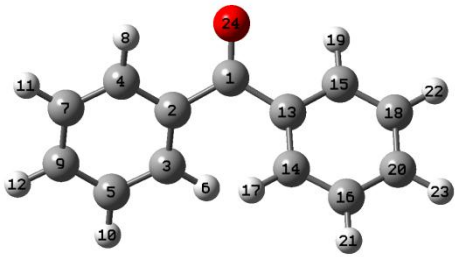
	1	2	3
	A	A	A
Freq.	40.5484	254.5112	578.8809
Red. mass	2.3728	1.5966	1.7383
Frc consts-	0.0023	0.0609	0.3432
IR Inten --	4.3441	0.0434	0.7547

Sum of electronic and zero-point Energies= -232.248500
Sum of electronic and thermal Energies= -232.243560
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -232.242616
Sum of electronic and thermal Free Energies= -232.277106
HF= -232.3662122
E(PCM,THF)= -232.369851260

Center N°	At N°	At. Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	6	0	0.012884	-0.937716	-0.544002
2	6	0	-0.160846	-0.942181	0.943048
3	6	0	0.395819	0.035805	1.777849
4	6	0	-0.843145	-2.023751	1.517238
5	6	0	0.259550	-0.061077	3.161219
6	1	0	0.959559	0.858291	1.347047
7	6	0	-0.996034	-2.108131	2.895686
8	1	0	-1.244563	-2.789205	0.859767
9	6	0	-0.444355	-1.125878	3.720828
10	1	0	0.706595	0.694486	3.802108
11	1	0	-1.539212	-2.942843	3.331258
12	1	0	-0.557678	-1.195399	4.799836
13	6	0	0.168877	0.354385	-1.284002
14	6	0	-0.418448	1.552649	-0.856665
15	6	0	0.867119	0.330358	-2.499198
16	6	0	-0.296756	2.708004	-1.625990
17	1	0	-0.994484	1.575018	0.063970
18	6	0	1.005356	1.488137	-3.255013
19	1	0	1.292617	-0.611664	-2.832168
20	6	0	0.423037	2.680100	-2.819219
21	1	0	-0.767395	3.629878	-1.294167

22	1	0	1.560997	1.463179	-4.188905
23	1	0	0.524792	3.584531	-3.413848
24	8	0	0.027552	-1.996313	-1.158196

Trois plus basses fréquences, thermochimie pour la benzophénone.

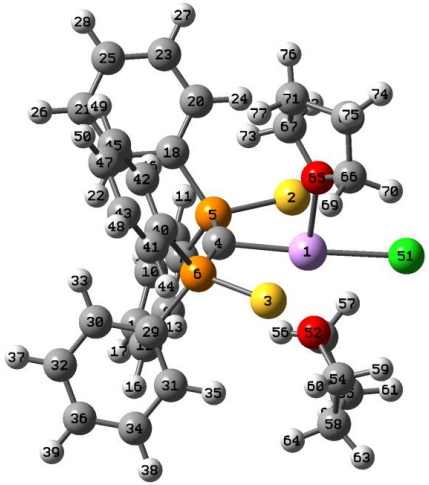


	1	2	3
	A	A	A
Frequencies	44.0148	64.3979	95.4315
Red. Mass	4.6869	4.0329	4.4480
Frc consts	0.0053	0.0099	0.0239
IR Inten	1.4591	0.2312	0.4789

Sum of electronic and zero-point Energies=	-576.216648
Sum of electronic and thermal Energies=	-576.205901
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-576.204957
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-576.254245
HF=	-576.4091057
E(PCM,THF)=	-576.396789532

Centr Number	At. N°	At. Type	Coor dinates (Angs troms) X	Y	Z
1	6	0	0.012884	-0.937716	-0.544002
2	6	0	-0.160846	-0.942181	0.943048
3	6	0	0.395819	0.035805	1.777849
4	6	0	-0.843145	-2.023751	1.517238
5	6	0	0.259550	-0.061077	3.161219
6	1	0	0.959559	0.858291	1.347047
7	6	0	-0.996034	-2.108131	2.895686
8	1	0	-1.244563	-2.789205	0.859767
9	6	0	-0.444355	-1.125878	3.720828
10	1	0	0.706595	0.694486	3.802108
11	1	0	-1.539212	-2.942843	3.331258
12	1	0	-0.557678	-1.195399	4.799836
13	6	0	0.168877	0.354385	-1.284002
14	6	0	-0.418448	1.552649	-0.856665
15	6	0	0.867119	0.330358	-2.499198
16	6	0	-0.296756	2.708004	-1.625990
17	1	0	-0.994484	1.575018	0.063970
18	6	0	1.005356	1.488137	-3.255013
19	1	0	1.292617	-0.611664	-2.832168
20	6	0	0.423037	2.680100	-2.819219
21	1	0	-0.767395	3.629878	-1.294167
22	1	0	1.560997	1.463179	-4.188905
23	1	0	0.524792	3.584531	-3.413848
24	8	0	0.027552	-1.996313	-1.158196

Trois plus basses fréquences, thermochimie pour 2a.



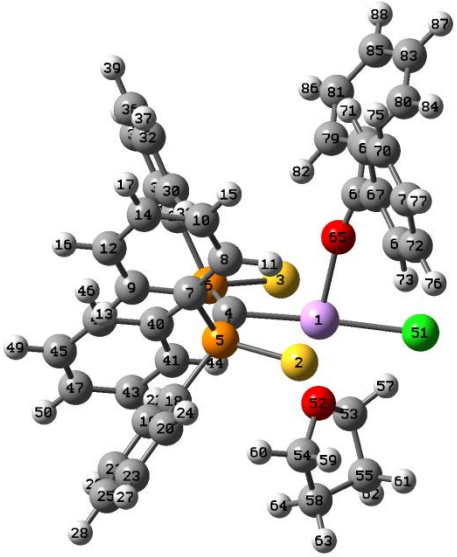
	1	2	3
	A	A	A
Frequencies	9.8508	22.1627	26.2536
Red. mass	5.0741	4.3791	4.1684
Frc consts	0.0003	0.0013	0.0017
IR Inten	0.0575	0.0644	0.7053

Sum of electronic and zero-point Energies=	3409.130223
Sum of electronic and thermal Energies=	-3409.088027
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-3409.087083
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-3409.212783
HF=	-3409.7536618
E(PCM,THF)=	-3409.78042507

Center N°	At. N°	At. Type	Coordi nates(Ang stroms) X	Y	Z
1	21	0	0.068885	-0.003225	0.030309
2	16	0	0.005390	-0.105296	2.646447
3	16	0	1.435920	-0.054656	-2.217239
4	6	0	2.163328	-0.252405	0.651274
5	15	0	1.993860	-0.476182	2.294533
6	15	0	2.938963	-0.233283	-0.824216
7	6	0	2.423412	-2.146818	2.902002
8	6	0	2.361650	-2.444494	4.272724
9	6	0	2.776744	-3.146969	1.987751
10	6	0	2.650554	-3.732301	4.718945
11	1	0	2.086212	-1.670551	4.982505
12	6	0	3.071496	-4.434964	2.442203
13	1	0	2.822728	-2.910001	0.930117
14	6	0	3.006739	-4.728155	3.804286
15	1	0	2.599436	-3.960890	5.778436
16	1	0	3.355573	-5.203422	1.730745
17	1	0	3.234695	-5.729153	4.156008
18	6	0	3.003528	0.600547	3.388196
19	6	0	4.396156	0.408601	3.427645
20	6	0	2.430247	1.640631	4.130486
21	6	0	5.198366	1.252690	4.193065
22	1	0	4.845388	-0.407696	2.869139
23	6	0	3.239237	2.482963	4.897283
24	1	0	1.353152	1.774708	4.109656
25	6	0	4.620634	2.292651	4.927337
26	1	0	6.271794	1.096337	4.223933
27	1	0	2.787709	3.282775	5.475319
28	1	0	5.246751	2.946030	5.526076
29	6	0	3.967997	-1.694045	-1.253544
30	6	0	5.268401	-1.798848	-0.731042
31	6	0	3.451331	-2.742150	-2.027206
32	6	0	6.030813	-2.940738	-0.972120
33	1	0	5.686641	-0.982114	-0.150540
34	6	0	4.219354	-3.882877	-2.266373
35	1	0	2.457293	-2.646141	-2.451702
36	6	0	5.506919	-3.985157	-1.737610
37	1	0	7.035992	-3.012871	-0.569733
38	1	0	3.815990	-4.686215	-2.874491
39	1	0	6.104766	-4.870228	-1.928985
40	6	0	4.122006	1.145278	-1.049662
41	6	0	4.621028	1.450048	-2.325628
42	6	0	4.525631	1.904843	0.055090
43	6	0	5.514985	2.506180	-2.489319
44	1	0	4.299314	0.867737	-3.183747
45	6	0	5.425923	2.960385	-0.114451
46	1	0	4.135970	1.666908	1.039666
47	6	0	5.918121	3.262141	-1.384209
48	1	0	5.895611	2.743104	-3.477435
49	1	0	5.738347	3.543509	0.745789
50	1	0	6.613589	4.084728	-1.515739
51	17	0	-2.295032	0.256816	-0.420218
52	8	0	-0.372377	-2.189239	-0.233788
53	6	0	-0.875398	-3.004992	0.864866
54	6	0	-0.864556	-2.720161	-1.485862
55	6	0	-1.579914	-4.198146	0.212932
56	1	0	-0.006248	-3.289827	1.462367
57	1	0	-1.543862	-2.391998	1.473188
58	6	0	-1.023202	-4.205100	-1.214153
59	1	0	-1.820781	-2.236271	-1.718957
60	1	0	-0.129355	-2.461573	-2.249768
61	1	0	-2.663078	-4.035956	0.192871
62	1	0	-1.387477	-5.129153	0.754588
63	1	0	-1.690275	-4.690349	-1.933244
64	1	0	-0.048276	-4.705438	-1.251803
65	8	0	0.172107	2.200488	-0.051578
66	6	0	-0.327582	2.979453	-1.173140
67	6	0	0.847309	3.054496	0.901003
68	6	0	-0.115844	4.433193	-0.770820
69	1	0	0.263905	2.693362	-2.049201
70	1	0	-1.371263	2.697613	-1.325162
71	6	0	1.107907	4.348143	0.145441
72	1	0	0.179686	3.198535	1.758321
73	1	0	1.746970	2.529948	1.225951
74	1	0	-0.983993	4.809698	-0.217084
75	1	0	0.039985	5.078150	-1.640838
76	1	0	1.205160	5.205785	0.818308

77	1	0	2.028063	4.262419	-0.443194

Trois plus basses fréquences, thermochimie pour [2]2a.



	1	2	3
	A	A	A
Frequencies	7.8959	15.0850	17.0983
Red. mass	5.8044	5.2802	4.8356
Frc consts	0.0002	0.0007	0.0008
IR Inten -	0.7774	0.6043	0.8937

Sum of electronic and zero-point Energies= -3753.091773

Sum of electronic and thermal Energies= -3753.043216

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -3753.042272

Sum of electronic and thermal Free Energies= -3753.183906

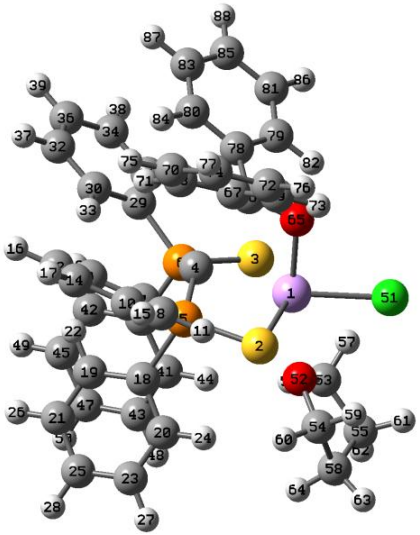
HF= -3753.7887085

E(PCM,THF)= -3753.82110255

Center N°	At. N°	At. Type	Coor dinates (An gstroms) X	Y	Z
1	21	0	0.159998	-0.552402	-1.681416
2	16	0	-0.192634	-2.772051	-0.301694
3	16	0	-0.311743	2.037852	-1.987975
4	6	0	-0.884469	0.051038	0.132220
5	15	0	-1.051365	-1.397886	0.950511
6	15	0	-1.081395	1.691772	-0.115235
7	6	0	-0.242693	-1.492489	2.595966
8	6	0	1.085295	-1.929131	2.708035
9	6	0	-0.916825	-1.030775	3.739042
10	6	0	1.731597	-1.894205	3.944303
11	1	0	1.597673	-2.305021	1.827963
12	6	0	-0.266084	-1.000635	4.972134
13	1	0	-1.950008	-0.706261	3.664682
14	6	0	1.059176	-1.429440	5.075999
15	1	0	2.757912	-2.237755	4.021804
16	1	0	-0.794460	-0.648026	5.852007
17	1	0	1.562092	-1.408830	6.037451
18	6	0	-2.769878	-1.898448	1.323975
19	6	0	-3.834439	-1.073416	0.941227
20	6	0	-3.030292	-3.126173	1.953942
21	6	0	-5.150698	-1.470199	1.192307
22	1	0	-3.627745	-0.124999	0.457272
23	6	0	-4.344700	-3.517819	2.198293
24	1	0	-2.205325	-3.769634	2.244150
25	6	0	-5.405924	-2.690046	1.818035
26	1	0	-5.970775	-0.822330	0.900713
27	1	0	-4.543572	-4.468213	2.682716
28	1	0	-6.428358	-2.998626	2.010631
29	6	0	-0.218343	2.762216	1.092012
30	6	0	0.529156	2.179493	2.122068
31	6	0	-0.277208	4.160684	0.975959
32	6	0	1.206200	2.990393	3.036679
33	1	0	0.574028	1.098321	2.200807
34	6	0	0.403641	4.963563	1.888366
35	1	0	-0.852695	4.612666	0.173737
36	6	0	1.144403	4.378742	2.920621
37	1	0	1.777929	2.533622	3.837784
38	1	0	0.356804	6.043991	1.797806
39	1	0	1.671407	5.007271	3.631262
40	6	0	-2.799286	2.342186	-0.048411
41	6	0	-3.547667	2.522876	-1.219127
42	6	0	-3.397926	2.591040	1.198745
43	6	0	-4.878245	2.938230	-1.144149
44	1	0	-3.072500	2.352156	-2.179932
45	6	0	-4.727445	3.004941	1.268003
46	1	0	-2.820900	2.471559	2.110539

47	6	0	-5.470038	3.177036	0.097104
48	1	0	-5.449265	3.084404	-2.055467
49	1	0	-5.181988	3.199138	2.234058
50	1	0	-6.502960	3.504904	0.153081
51	17	0	1.346813	-1.595867	-3.538097
52	8	0	-1.662111	-0.883254	-2.920972
53	6	0	-1.775721	-0.353436	-4.265908
54	6	0	-2.636055	-1.937464	-2.705912
55	6	0	-2.668588	-1.340775	-5.002755
56	1	0	-2.221676	0.644765	-4.191536
57	1	0	-0.767592	-0.275575	-4.678680
58	6	0	-3.591618	-1.835381	-3.886409
59	1	0	-2.101963	-2.892086	-2.683569
60	1	0	-3.100029	-1.766054	-1.732738
61	1	0	-2.068265	-2.167816	-5.398237
62	1	0	-3.203326	-0.872309	-5.834789
63	1	0	-4.067505	-2.795032	-4.109775
64	1	0	-4.380227	-1.100297	-3.684754
65	8	0	2.130884	-0.149248	-0.939401
66	6	0	3.339247	-0.123723	-0.655556
67	6	0	3.992222	-1.356751	-0.157611
68	6	0	4.971518	-1.314220	0.848244
69	6	0	3.574148	-2.594587	-0.671396
70	6	0	5.524602	-2.496007	1.332407
71	1	0	5.273864	-0.359559	1.269152
72	6	0	4.151673	-3.769308	-0.200390
73	1	0	2.819622	-2.617980	-1.452286
74	6	0	5.121610	-3.722773	0.802134
75	1	0	6.270660	-2.460221	2.121966
76	1	0	3.836633	-4.723737	-0.612608
77	1	0	5.562600	-4.644419	1.173816
78	6	0	4.099026	1.132229	-0.823511
79	6	0	3.394643	2.347219	-0.861449
80	6	0	5.491926	1.133350	-1.010591
81	6	0	4.079136	3.541695	-1.047437
82	1	0	2.315188	2.340212	-0.750559
83	6	0	6.168133	2.331881	-1.213750
84	1	0	6.036918	0.194828	-1.031056
85	6	0	5.464499	3.536721	-1.221919
86	1	0	3.528248	4.477742	-1.062530
87	1	0	7.242972	2.325358	-1.373338
88	1	0	5.995793	4.472923	-1.374851

Trois plus basses fréquences, thermochimie pour TS1.



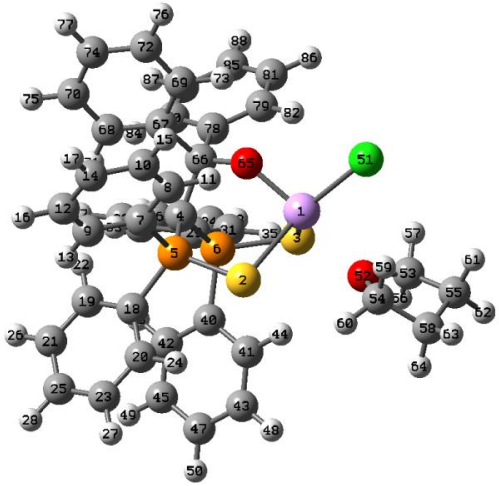
	1	2	3
	A	A	A
Frequencies	-192.1656	20.1407	25.7164
Red. masses	9.7722	3.7827	5.7819
Frc consts	0.2126	0.0009	0.0023
IR Inten	165.2487	0.6693	0.0625

Sum of electronic and zero-point Energies=	-3753.049127
Sum of electronic and thermal Energies=	-3753.002672
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-3753.001728
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-3753.131290
HF=	-3753.7459389
E(PCM,THF)=	-3753.77651552

Center N°	At. N°	At. Type	Coor X	Y	Z
1	21	0	0.719769	-0.358780	-2.120309
2	16	0	0.940724	2.188685	-1.673373
3	16	0	0.736991	-2.657155	-0.885224
4	6	0	-0.311292	0.030101	0.036278
5	15	0	0.323362	1.626752	0.191763
6	15	0	0.180327	-1.483944	0.691435
7	6	0	-0.810424	2.916367	0.848536
8	6	0	-0.953019	4.140810	0.188590
9	6	0	-1.450314	2.720555	2.082842
10	6	0	-1.719590	5.158749	0.759480
11	1	0	-0.476020	4.287767	-0.774400
12	6	0	-2.213936	3.737838	2.649723
13	1	0	-1.360232	1.769853	2.598149
14	6	0	-2.346507	4.962425	1.989148
15	1	0	-1.827776	6.104000	0.238167
16	1	0	-2.702581	3.579250	3.605842
17	1	0	-2.937896	5.756828	2.432491
18	6	0	1.715415	1.872097	1.372033
19	6	0	1.591371	1.497806	2.719663
20	6	0	2.876947	2.532617	0.952251
21	6	0	2.614560	1.770847	3.622644
22	1	0	0.708000	0.975810	3.065571
23	6	0	3.899399	2.808746	1.862240
24	1	0	2.965981	2.841841	-0.083716
25	6	0	3.770823	2.428438	3.196710
26	1	0	2.512910	1.461511	4.656814
27	1	0	4.790842	3.328649	1.526333
28	1	0	4.564861	2.643653	3.904161
29	6	0	-1.120990	-2.313050	1.670453
30	6	0	-1.912411	-1.552426	2.543621
31	6	0	-1.261159	-3.705160	1.642474
32	6	0	-2.818090	-2.180741	3.397076
33	1	0	-1.821839	-0.470299	2.539026
34	6	0	-2.175506	-4.329860	2.492100
35	1	0	-0.661591	-4.290193	0.952804
36	6	0	-2.947616	-3.571606	3.373452
37	1	0	-3.426891	-1.588971	4.073165
38	1	0	-2.285191	-5.408759	2.463532
39	1	0	-3.654470	-4.061265	4.035242
40	6	0	1.585012	-1.496523	1.875134
41	6	0	2.862288	-1.130654	1.419529
42	6	0	1.423513	-1.921001	3.201886
43	6	0	3.954112	-1.183092	2.280461
44	1	0	2.995644	-0.802186	0.393733
45	6	0	2.525378	-1.977497	4.058522
46	1	0	0.446050	-2.218991	3.561815
47	6	0	3.789302	-1.609918	3.600741
48	1	0	4.934969	-0.888095	1.923417
49	1	0	2.392878	-2.319395	5.079963
50	1	0	4.644670	-1.658703	4.266706
51	17	0	1.191083	-0.728204	-4.424048
52	8	0	3.046111	-0.492580	-1.951052
53	6	0	3.674015	-1.771131	-2.273752
54	6	0	3.876239	0.586018	-2.452782
55	6	0	4.950801	-1.430845	-3.036982
56	1	0	3.861267	-2.282112	-1.324703
57	1	0	2.972809	-2.359476	-2.868115
58	6	0	5.267384	-0.013572	-2.558792
59	1	0	3.489697	0.892951	-3.431651
60	1	0	3.785410	1.414593	-1.750759
61	1	0	4.753768	-1.428686	-4.114360
62	1	0	5.751342	-2.148930	-2.834611
63	1	0	5.905229	0.544583	-3.250974
64	1	0	5.755777	-0.030229	-1.576654
65	8	0	-1.219779	-0.324661	-2.541177
66	6	0	-1.969971	-0.186251	-1.485964
67	6	0	-2.693003	1.130171	-1.401172
68	6	0	-3.331910	1.627703	-0.258904
69	6	0	-2.826466	1.838659	-2.604575
70	6	0	-4.118028	2.772568	-0.324865
71	1	0	-3.174964	1.148933	0.700157
72	6	0	-3.608673	2.988890	-2.668889
73	1	0	-2.321494	1.462413	-3.487494
74	6	0	-4.267979	3.452831	-1.532902
75	1	0	-4.590805	3.149367	0.577247
76	1	0	-3.705076	3.518586	-3.613372

77	1	0	-4.883632	4.347649	-1.583066
78	6	0	-2.735193	-1.432614	-1.114834
79	6	0	-2.492898	-2.580859	-1.887133
80	6	0	-3.765474	-1.484582	-0.163599
81	6	0	-3.240987	-3.739831	-1.704272
82	1	0	-1.729584	-2.542686	-2.653661
83	6	0	-4.509747	-2.644241	0.021541
84	1	0	-4.013214	-0.616164	0.430366
85	6	0	-4.250915	-3.778734	-0.746420
86	1	0	-3.036961	-4.610071	-2.322853
87	1	0	-5.300133	-2.657164	0.767036
88	1	0	-4.841526	-4.680966	-0.606377

Trois plus basses fréquences, thermochimie pour ^{3}2a.



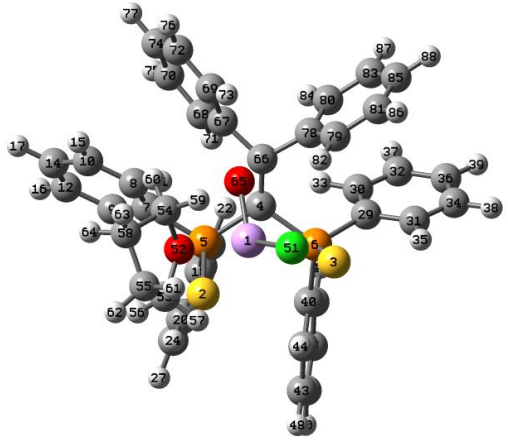
	1	2	3
	A	A	A
Frequencies	19.0755	25.4545	29.8570
Red. Mass	4.0308	6.4012	4.6113
Frc consts	0.0009	0.0024	0.0024
IR Inten	1.0736	1.5130	0.1286

Sum of electronic and zero-point Energies=	-3753.082065
Sum of electronic and thermal Energies=	-3753.035501
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-3753.034557
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-3753.164795
HF=	-3753.7802255
E(PCM,THF)=	-3753.80816952

Center N°	At. N°	At. Type	Coor X	Y	Z
1	21	0	1.879109	-1.689361	0.293736
2	16	0	1.402756	-0.730096	-2.021575
3	16	0	1.996616	0.445151	1.711138
4	6	0	-0.869310	0.238063	0.144176
5	15	0	-0.508377	-0.061490	-1.567169
6	15	0	0.314893	1.326507	0.896781
7	6	0	-1.621957	-1.264810	-2.391193
8	6	0	-1.346797	-2.639053	-2.315371
9	6	0	-2.684501	-0.821399	-3.192931
10	6	0	-2.133778	-3.550159	-3.014810
11	1	0	-0.522512	-2.993527	-1.709269
12	6	0	-3.464044	-1.740133	-3.896084
13	1	0	-2.893837	0.236856	-3.285192
14	6	0	-3.192333	-3.104002	-3.807989
15	1	0	-1.916828	-4.610206	-2.939576
16	1	0	-4.278454	-1.384149	-4.518309
17	1	0	-3.798081	-3.816929	-4.357503
18	6	0	-0.828602	1.457608	-2.521824
19	6	0	-1.972873	2.213864	-2.215339
20	6	0	-0.053783	1.796611	-3.636004
21	6	0	-2.341682	3.285816	-3.025779
22	1	0	-2.559543	1.955290	-1.339942
23	6	0	-0.422345	2.878935	-4.436797
24	1	0	0.834506	1.219093	-3.867144

25	6	0	-1.567019	3.618421	-4.139211
26	1	0	-3.229759	3.862402	-2.787725
27	1	0	0.186143	3.141362	-5.295633
28	1	0	-1.853669	4.453220	-4.770328
29	6	0	-0.473449	2.345812	2.188945
30	6	0	-1.775504	2.828573	1.981002
31	6	0	0.238371	2.737172	3.328013
32	6	0	-2.349356	3.707594	2.897668
33	1	0	-2.335340	2.488659	1.115172
34	6	0	-0.345306	3.611245	4.246373
35	1	0	1.235274	2.345922	3.498376
36	6	0	-1.633716	4.100752	4.031126
37	1	0	-3.357146	4.075915	2.735257
38	1	0	0.207098	3.904859	5.132604
39	1	0	-2.083122	4.780563	4.747467
40	6	0	0.958954	2.613590	-0.246963
41	6	0	2.221727	2.459301	-0.837156
42	6	0	0.239013	3.797282	-0.469473
43	6	0	2.739171	3.459963	-1.658629
44	1	0	2.795776	1.561958	-0.644152
45	6	0	0.760838	4.792850	-1.292880
46	1	0	-0.716411	3.952478	0.016146
47	6	0	2.010017	4.625285	-1.891668
48	1	0	3.717097	3.328811	-2.110177
49	1	0	0.194127	5.702651	-1.458213
50	1	0	2.416880	5.405148	-2.527134
51	17	0	2.772726	-3.816839	0.818923
52	8	0	4.051839	-1.147547	-0.227756
53	6	0	5.012885	-0.985053	0.848964
54	6	0	4.700832	-1.720702	-1.387849
55	6	0	6.317020	-1.585469	0.332627
56	1	0	5.086636	0.087131	1.056595
57	1	0	4.634029	-1.500367	1.736923
58	6	0	6.179725	-1.432610	-1.184299
59	1	0	4.495381	-2.798226	-1.405190
60	1	0	4.264095	-1.247495	-2.270861
61	1	0	6.376617	-2.645543	0.601761
62	1	0	7.193815	-1.075830	0.743011
63	1	0	6.816194	-2.122418	-1.746314
64	1	0	6.418501	-0.409066	-1.496713
65	8	0	0.051422	-1.905581	0.711104
66	6	0	-1.066524	-1.080484	0.955983
67	6	0	-2.353015	-1.849692	0.594070
68	6	0	-3.521867	-1.207779	0.181970
69	6	0	-2.388400	-3.229285	0.822490
70	6	0	-4.701078	-1.927231	-0.006982
71	1	0	-3.501609	-0.137844	-0.006321
72	6	0	-3.564920	-3.948996	0.634940
73	1	0	-1.482546	-3.730806	1.148883
74	6	0	-4.728846	-3.301119	0.220636
75	1	0	-5.599090	-1.410864	-0.338583
76	1	0	-3.573180	-5.021394	0.816503
77	1	0	-5.648300	-3.862947	0.074800
78	6	0	-1.210474	-0.856746	2.485081
79	6	0	-0.369226	-1.516250	3.384405
80	6	0	-2.270792	-0.104178	3.002432
81	6	0	-0.559909	-1.397835	4.760678
82	1	0	0.434864	-2.136112	3.005131
83	6	0	-2.460958	0.021876	4.374737
84	1	0	-2.967788	0.375494	2.323872
85	6	0	-1.601908	-0.623214	5.263491
86	1	0	0.110505	-1.920344	5.439034
87	1	0	-3.286129	0.622796	4.748523
88	1	0	-1.751301	-0.531303	6.336663

Trois plus basses fréquences, thermochimie pour TS2.



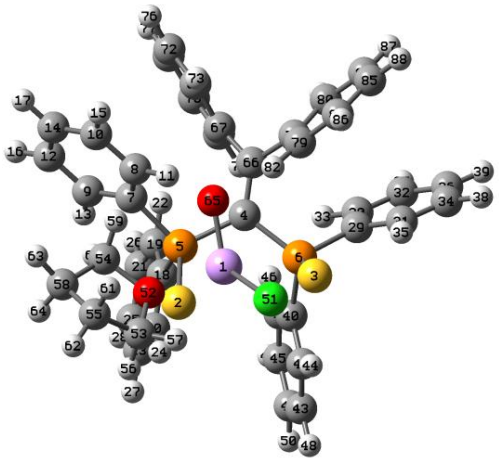
	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	-189.8800	14.6483	23.9644
Red. masses --	10.0924	3.6764	4.8896
Frc consts --	0.2144	0.0005	0.0017
IR Inten --	116.8453	1.2440	1.1029

Sum of electronic and zero-point Energies= -3753.047237
Sum of electronic and thermal Energies= -3753.000251
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -3752.999307
Sum of electronic and thermal Free Energies= -3753.131831
HF= -3753.7432492
E(PCM,THF)= -3753.77614554

Center N°	At. N°	At. Type	Coordinates (Angströms) X	Y	Z
1	21	0	-1.964104	-1.071775	-1.512141
2	16	0	-1.161810	1.496331	-1.651498
3	16	0	0.550175	-1.732310	-2.271434
4	6	0	0.695766	-0.009066	0.470478
5	15	0	-0.172850	1.545046	0.116998
6	15	0	1.621346	-0.617776	-0.979445
7	6	0	-1.346300	2.121291	1.395066
8	6	0	-2.540389	1.413737	1.613112
9	6	0	-1.134508	3.346265	2.045079
10	6	0	-3.496032	1.925897	2.485914
11	1	0	-2.684457	0.457190	1.117191
12	6	0	-2.106018	3.854341	2.909485
13	1	0	-0.224489	3.907990	1.875659
14	6	0	-3.285286	3.147069	3.132156
15	1	0	-4.408853	1.367486	2.665277
16	1	0	-1.936750	4.805466	3.403401
17	1	0	-4.038273	3.543222	3.805700
18	6	0	1.064923	2.884799	0.075344
19	6	0	2.067710	2.943538	1.056610
20	6	0	0.948928	3.922898	-0.855980
21	6	0	2.932768	4.035004	1.111111
22	1	0	2.173289	2.132929	1.769929
23	6	0	1.821410	5.010540	-0.800729
24	1	0	0.184423	3.868186	-1.623330
25	6	0	2.807941	5.071849	0.183533
26	1	0	3.703186	4.076360	1.874221
27	1	0	1.729509	5.808801	-1.529294
28	1	0	3.480880	5.921869	0.226632
29	6	0	3.090138	-1.513247	-0.372281
30	6	0	3.795502	-1.062044	0.754928
31	6	0	3.590566	-2.585914	-1.120082
32	6	0	5.001266	-1.663239	1.110765
33	1	0	3.387742	-0.258158	1.359644
34	6	0	4.796019	-3.186635	-0.754184
35	1	0	3.031251	-2.949416	-1.975738
36	6	0	5.505438	-2.722749	0.353318
37	1	0	5.541751	-1.313113	1.984189
38	1	0	5.176875	-4.019592	-1.335299
39	1	0	6.443485	-3.190798	0.632799
40	6	0	2.402309	0.767847	-1.900614
41	6	0	1.908727	1.112719	-3.166330
42	6	0	3.553070	1.408405	-1.415188
43	6	0	2.541406	2.100017	-3.921365
44	1	0	1.040310	0.595301	-3.555253
45	6	0	4.179629	2.395476	-2.172585
46	1	0	3.978779	1.124394	-0.461127
47	6	0	3.673852	2.744840	-3.425641
48	1	0	2.151560	2.355596	-4.900944
49	1	0	5.067894	2.883706	-1.786951
50	1	0	4.169266	3.507539	-4.017650
51	17	0	-2.787789	-2.902382	-2.865607
52	8	0	-4.050717	-0.270186	-1.573113
53	6	0	-4.580224	0.340631	-2.774357
54	6	0	-5.087767	-1.013043	-0.887534
55	6	0	-6.025287	-0.139885	-2.877684
56	1	0	-4.499512	1.425711	-2.648163
57	1	0	-3.967417	0.025012	-3.625298
58	6	0	-6.386969	-0.427149	-1.417118
59	1	0	-4.977776	-2.072842	-1.144605
60	1	0	-4.923428	-0.877285	0.183554
61	1	0	-6.073448	-1.061718	-3.467022
62	1	0	-6.674367	0.605527	-3.346854

63	1	0	-7.226031	-1.121415	-1.312406
64	1	0	-6.636235	0.500761	-0.888576
65	8	0	-1.751269	-1.316749	0.223849
66	6	0	0.146337	-0.966058	1.338014
67	6	0	-0.491784	-0.609235	2.643891
68	6	0	0.089715	0.349998	3.478643
69	6	0	-1.568803	-1.365269	3.130677
70	6	0	-0.410422	0.577694	4.760667
71	1	0	0.946003	0.915979	3.125473
72	6	0	-2.070701	-1.132516	4.404033
73	1	0	-2.016008	-2.100437	2.470989
74	6	0	-1.494533	-0.159689	5.225557
75	1	0	0.051108	1.332508	5.392163
76	1	0	-2.915737	-1.715382	4.762545
77	1	0	-1.887200	0.016217	6.224018
78	6	0	0.664988	-2.385240	1.417861
79	6	0	0.185001	-3.452452	0.652811
80	6	0	1.625970	-2.649513	2.408082
81	6	0	0.688077	-4.738971	0.845479
82	1	0	-0.600916	-3.272673	-0.065633
83	6	0	2.134335	-3.930259	2.588802
84	1	0	1.977370	-1.841558	3.043652
85	6	0	1.667718	-4.983811	1.803023
86	1	0	0.297190	-5.552315	0.239500
87	1	0	2.889195	-4.105381	3.351171
88	1	0	2.056145	-5.989029	1.947861

Trois plus basses fréquences, thermochimie pour [4]2a.



	1	2	3
	A	A	A
Frequencies	9.6870	19.9569	22.0778
Red. mass--	4.7656	4.8502	4.7080
Frc consts	0.0003	0.0011	0.0014
IR Inten -	0.4121	2.0854	0.6991

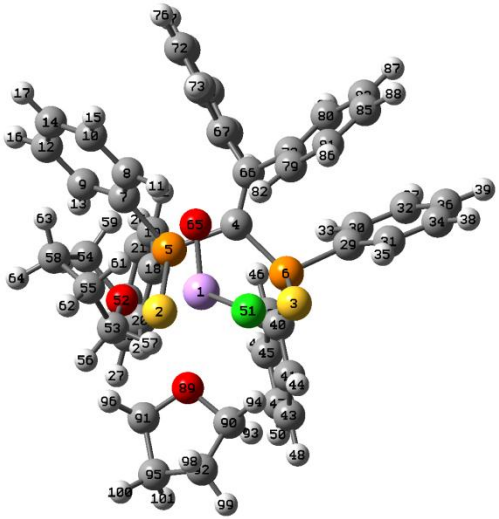
Sum of electronic and zero-point Energies=	-3753.057064
Sum of electronic and thermal Energies=	-3753.009365
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-3753.008421
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-3753.143878
HF=	-3753.754372

E(PCM,THF)= -3753.79627777

Center N°	At. N°	At. Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	21	0	2.743350	-1.574536	-0.213615
2	16	0	1.844097	0.462207	1.451474
3	16	0	0.506774	-2.897913	0.588289
4	6	0	-0.862147	0.084499	-0.101600
5	15	0	0.274199	1.361707	0.591544
6	15	0	-0.920798	-1.520060	0.813176
7	6	0	0.803752	2.460267	-0.762659
8	6	0	1.449447	1.881823	-1.872206
9	6	0	0.706950	3.856630	-0.656147
10	6	0	1.959401	2.709872	-2.872640
11	1	0	1.607040	0.795184	-1.932885
12	6	0	1.218938	4.668891	-1.668680
13	1	0	0.248870	4.310744	0.213602
14	6	0	1.838828	4.098273	-2.780140
15	1	0	2.461571	2.258620	-3.722641
16	1	0	1.138846	5.747324	-1.580708
17	1	0	2.238722	4.734018	-3.563792
18	6	0	-0.501538	2.457220	1.842531
19	6	0	-1.554036	3.324883	1.503074
20	6	0	-0.008406	2.461720	3.153915
21	6	0	-2.101412	4.176373	2.462167
22	1	0	-1.930309	3.352752	0.487828
23	6	0	-0.557649	3.318577	4.108141

24	1	0	0.799508	1.790043	3.420695
25	6	0	-1.604009	4.174774	3.767064
26	1	0	-2.908564	4.847291	2.186711
27	1	0	-0.165911	3.311587	5.119440
28	1	0	-2.027076	4.842190	4.510620
29	6	0	-2.556041	-2.252645	0.414791
30	6	0	-3.741857	-1.511407	0.546383
31	6	0	-2.629334	-3.600177	0.043014
32	6	0	-4.976467	-2.112278	0.314711
33	1	0	-3.710079	-0.465675	0.825599
34	6	0	-3.869835	-4.197627	-0.187787
35	1	0	-1.715205	-4.172413	-0.069348
36	6	0	-5.043405	-3.458830	-0.050374
37	1	0	-5.886376	-1.530827	0.421570
38	1	0	-3.912855	-5.242327	-0.476249
39	1	0	-6.006284	-3.926519	-0.226884
40	6	0	-1.112853	-1.064821	2.580038
41	6	0	-0.401827	-1.797883	3.541019
42	6	0	-2.033746	-0.093639	3.001798
43	6	0	-0.617293	-1.569012	4.898994
44	1	0	0.317631	-2.540631	3.213483
45	6	0	-2.247273	0.129142	4.361561
46	1	0	-2.571374	0.511016	2.281972
47	6	0	-1.543798	-0.610579	5.312078
48	1	0	-0.060956	-2.142707	5.632549
49	1	0	-2.953678	0.890234	4.673698
50	1	0	-1.714250	-0.438342	6.369714
51	17	0	3.882664	-3.722769	-0.074996
52	8	0	4.674164	-0.490935	0.029211
53	6	0	5.888924	-0.948035	0.667164
54	6	0	4.939543	0.671286	-0.799518
55	6	0	7.007426	-0.321387	-0.150084
56	1	0	5.892047	-0.585645	1.703910
57	1	0	5.865774	-2.039669	0.656742
58	6	0	6.398232	1.030659	-0.533528
59	1	0	4.754855	0.377674	-1.836688
60	1	0	4.227451	1.451303	-0.519548
61	1	0	7.202943	-0.924603	-1.044131
62	1	0	7.938651	-0.232404	0.417750
63	1	0	6.872707	1.487376	-1.407517
64	1	0	6.477185	1.735150	0.303234
65	8	0	2.229293	-0.989917	-1.763015
66	6	0	-1.468106	0.188214	-1.334910
67	6	0	-1.958024	1.466047	-1.916206
68	6	0	-2.985121	2.162436	-1.265624
69	6	0	-1.557820	1.887191	-3.193769
70	6	0	-3.577709	3.277308	-1.860919
71	1	0	-3.348521	1.797931	-0.309106
72	6	0	-2.124300	3.017499	-3.769512
73	1	0	-0.787451	1.331602	-3.717969
74	6	0	-3.137324	3.715092	-3.106874
75	1	0	-4.388471	3.794189	-1.353419
76	1	0	-1.784271	3.349982	-4.746456
77	1	0	-3.591321	4.587231	-3.570177
78	6	0	-1.733177	-0.982905	-2.199220
79	6	0	-0.671468	-1.843360	-2.524329
80	6	0	-2.994862	-1.173423	-2.793392
81	6	0	-0.892709	-2.899809	-3.408995
82	1	0	0.338720	-1.639629	-2.157252
83	6	0	-3.208430	-2.246559	-3.645345
84	1	0	-3.809920	-0.496069	-2.555790
85	6	0	-2.154754	-3.113700	-3.954893
86	1	0	-0.061764	-3.550456	-3.667815
87	1	0	-4.193139	-2.407164	-4.076541
88	1	0	-2.321247	-3.946267	-4.634489

Trois plus basses fréquences, thermochimie pour [5]2a.



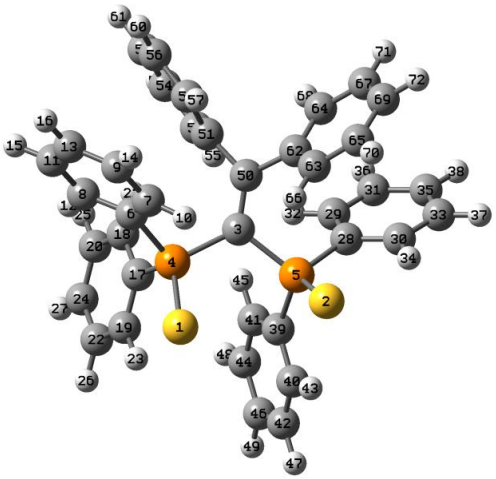
	1	2	3
	A	A	A
Frequencies	-24.8957	10.7140	19.9848
Red. Mass	2.4527	3.9130	5.5625
Frc consts	0.0009	0.0003	0.0013
IR Inten -	0.2400	0.3168	0.5956
Sum of electronic and zero-point Energies=			-3985.310858
Sum of electronic and thermal Energies=			-3985.257372
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-3985.256428
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-3985.405216
HF=			-3986.1269491
E(PCM,THF)=			-3986.15497693

La fréquence négative correspond à une vibration du THF axial, qui n'a pu être optimisée ; cette étape n'étant pas déterminante dans le processus global, ce calcul a été pris tel quel.

Center N°	At. N°	At. Type	Coordinates X	Y	Z
1	21	0	2.659085	-0.033333	-0.958439
2	16	0	1.340327	0.434805	1.540181
3	16	0	1.078513	-2.272581	-0.970970
4	6	0	-1.299466	-0.047533	-0.073746
5	15	0	-0.538323	1.033033	1.221472
6	15	0	-0.675488	-1.787191	-0.149041
7	6	0	-0.645852	2.764383	0.660717
8	6	0	-0.082335	3.095798	-0.585510
9	6	0	-1.147644	3.776023	1.495334
10	6	0	-0.065895	4.430084	-0.993435
11	1	0	0.402460	2.318916	-1.199647
12	6	0	-1.122682	5.105031	1.070545
13	1	0	-1.545111	3.536507	2.473696
14	6	0	-0.590673	5.433581	-0.176170
15	1	0	0.371496	4.682353	-1.954783
16	1	0	-1.513841	5.881186	1.720122
17	1	0	-0.572200	6.468937	-0.502036
18	6	0	-1.419729	1.006108	2.835824
19	6	0	-2.741054	1.468726	2.962869
20	6	0	-0.746099	0.550997	3.976882
21	6	0	-3.373580	1.464349	4.205798
22	1	0	-3.268852	1.853001	2.098811
23	6	0	-1.381063	0.554577	5.219026
24	1	0	0.272473	0.192870	3.881542
25	6	0	-2.695144	1.006122	5.337078
26	1	0	-4.391754	1.830035	4.291018
27	1	0	-0.845838	0.199965	6.093305
28	1	0	-3.186711	1.009056	6.304447
29	6	0	-2.001442	-2.752000	-0.982682
30	6	0	-3.313039	-2.774375	-0.481547
31	6	0	-1.684660	-3.526356	-2.104964
32	6	0	-4.288159	-3.555629	-1.097728
33	1	0	-3.578735	-2.197033	0.395206
34	6	0	-2.665003	-4.308364	-2.717413
35	1	0	-0.673271	-3.507421	-2.494818
36	6	0	-3.965777	-4.325725	-2.217250
37	1	0	-5.297380	-3.569029	-0.699195
38	1	0	-2.406531	-4.902201	-3.587531
39	1	0	-4.725431	-4.936767	-2.693470
40	6	0	-0.797765	-2.405224	1.573614
41	6	0	0.150884	-3.337899	2.017063
42	6	0	-1.879613	-2.080257	2.405538
43	6	0	0.011523	-3.941503	3.265645
44	1	0	0.991750	-3.577502	1.375078

45	6	0	-2.013697	-2.686038	3.654779
46	1	0	-2.604850	-1.335301	2.101790
47	6	0	-1.072687	-3.620901	4.084616
48	1	0	0.749826	-4.664061	3.597338
49	1	0	-2.846521	-2.413885	4.293511
50	1	0	-1.180944	-4.094462	5.054880
51	17	0	4.118831	-1.201793	-2.563727
52	8	0	4.171191	1.608105	-0.556433
53	6	0	5.582483	1.480795	-0.824661
54	6	0	3.751365	2.985165	-0.774126
55	6	0	5.885431	2.612885	-1.790694
56	1	0	6.135878	1.598788	0.118755
57	1	0	5.747016	0.482986	-1.235233
58	6	0	5.000822	3.735163	-1.239026
59	1	0	2.960433	2.944626	-1.525729
60	1	0	3.335576	3.362969	0.164518
61	1	0	5.568715	2.325598	-2.799440
62	1	0	6.948694	2.871645	-1.816927
63	1	0	4.761805	4.499176	-1.985160
64	1	0	5.497723	4.231390	-0.396227
65	8	0	1.551939	1.015947	-1.805791
66	6	0	-2.114434	0.423012	-1.079716
67	6	0	-3.108409	1.514318	-0.897775
68	6	0	-4.176645	1.317062	-0.012896
69	6	0	-3.116302	2.647149	-1.726004
70	6	0	-5.213403	2.248033	0.071692
71	1	0	-4.212372	0.406184	0.577926
72	6	0	-4.131119	3.589784	-1.616412
73	1	0	-2.309702	2.788916	-2.437262
74	6	0	-5.183863	3.393225	-0.719255
75	1	0	-6.045510	2.070405	0.748577
76	1	0	-4.108613	4.477651	-2.242435
77	1	0	-5.985211	4.124468	-0.650815
78	6	0	-2.111736	-0.143622	-2.445038
79	6	0	-0.886948	-0.272827	-3.121599
80	6	0	-3.315584	-0.437007	-3.113068
81	6	0	-0.878815	-0.723854	-4.442436
82	1	0	0.043181	0.057180	-2.644346
83	6	0	-3.289595	-0.913110	-4.415200
84	1	0	-4.262443	-0.321458	-2.593669
85	6	0	-2.068367	-1.057433	-5.083422
86	1	0	0.071804	-0.806783	-4.962591
87	1	0	-4.219885	-1.167645	-4.916567
88	1	0	-2.053260	-1.417356	-6.109738
89	8	0	4.058603	-1.105387	0.837039
90	6	0	4.480033	-2.468444	0.687407
91	6	0	4.559623	-0.598205	2.084591
92	6	0	5.848170	-2.501834	1.349680
93	1	0	3.766339	-3.132307	1.197599
94	1	0	4.482869	-2.682906	-0.383143
95	6	0	5.629251	-1.595358	2.568390
96	1	0	4.959909	0.400835	1.889437
97	1	0	3.732206	-0.502700	2.797336
98	1	0	6.595245	-2.074548	0.671302
99	1	0	6.167001	-3.513706	1.618801
100	1	0	6.544593	-1.093624	2.897452
101	1	0	5.251137	-2.180228	3.414661

Trois plus basses fréquences, thermochimie pour l'oléfine 6



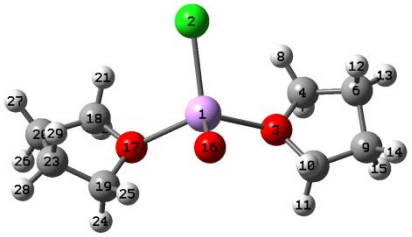
	1	2	3
	A	A	A
Frequencies	13.2084	21.2345	27.9277
Red. Mass	5.7277	5.7113	4.2855
Frc consts	0.0006	0.0015	0.0020
IR Inten	0.1806	0.2210	0.2157
Sum of electronic and zero-point Energies=			-2938.784945

Sum of electronic and thermal Energies=	-2938.748477
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-2938.747533
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-2938.856415
HF=	-2939.3566699
E(PCM,THF)=	-2939.38635301

Center N°	At. N°	At. Type	Coor dinates (An gstroms) X	Y	Z
1	16	0	-1.219340	1.688178	-2.544876
2	16	0	2.406333	0.685682	-2.651566
3	6	0	0.127859	-0.092839	-0.352587
4	15	0	-1.486524	0.673507	-0.888577
5	15	0	1.658940	0.850990	-0.838666
6	6	0	-2.605877	-0.740456	-1.199811
7	6	0	-2.241430	-1.613101	-2.241189
8	6	0	-3.840425	-0.909157	-0.562549
9	6	0	-3.083592	-2.659080	-2.606381
10	1	0	-1.314427	-1.446272	-2.781381
11	6	0	-4.682375	-1.959848	-0.935828
12	1	0	-4.153935	-0.217910	0.210160
13	6	0	-4.304283	-2.839066	-1.948573
14	1	0	-2.797160	-3.323424	-3.415116
15	1	0	-5.638653	-2.081449	-0.437966
16	1	0	-4.963631	-3.650213	-2.239464
17	6	0	-2.297926	1.681428	0.417873
18	6	0	-2.712774	1.157040	1.653340
19	6	0	-2.548316	3.031054	0.131703
20	6	0	-3.365039	1.969988	2.581093
21	1	0	-2.543825	0.113971	1.888586
22	6	0	-3.199340	3.839782	1.063199
23	1	0	-2.227188	3.433143	-0.823290
24	6	0	-3.608462	3.313087	2.288354
25	1	0	-3.687809	1.551228	3.528889
26	1	0	-3.385909	4.882137	0.827982
27	1	0	-4.118380	3.943088	3.009880
28	6	0	2.883571	0.371908	0.455548
29	6	0	2.559185	0.337647	1.821303
30	6	0	4.199789	0.105467	0.061807
31	6	0	3.535017	0.043416	2.771329
32	1	0	1.545728	0.533758	2.149735
33	6	0	5.175677	-0.187879	1.016228
34	1	0	4.443828	0.126814	-0.995253
35	6	0	4.847119	-0.219133	2.370467
36	1	0	3.272755	0.021488	3.824253
37	1	0	6.192143	-0.393124	0.697215
38	1	0	5.606625	-0.445615	3.111580
39	6	0	1.300007	2.591361	-0.379317
40	6	0	1.732026	3.605666	-1.244355
41	6	0	0.709050	2.937989	0.844056
42	6	0	1.582340	4.944045	-0.886843
43	1	0	2.172686	3.329201	-2.196237
44	6	0	0.558148	4.279519	1.196214
45	1	0	0.342642	2.174675	1.519333
46	6	0	0.998403	5.284061	0.334864
47	1	0	1.918656	5.720916	-1.565296
48	1	0	0.086649	4.534811	2.138931
49	1	0	0.883648	6.326854	0.612245
50	6	0	0.240161	-1.380370	0.108013

51	6	0	-0.793724	-2.078855	0.927216
52	6	0	-1.041846	-1.631605	2.231432
53	6	0	-1.371690	-3.286888	0.509273
54	6	0	-1.878272	-2.352252	3.086648
55	1	0	-0.547061	-0.731673	2.585423
56	6	0	-2.229247	-3.986590	1.348925
57	1	0	-1.161106	-3.660181	-0.487113
58	6	0	-2.484533	-3.523518	2.641873
59	1	0	-2.046922	-1.998259	4.100750
60	1	0	-2.692902	-4.904603	0.998217
61	1	0	-3.142067	-4.082946	3.302342
62	6	0	1.429199	-2.245172	-0.121530
63	6	0	1.893434	-2.458013	-1.427410
64	6	0	2.013443	-2.969277	0.932119
65	6	0	2.933891	-3.353579	-1.669077
66	1	0	1.432973	-1.927433	-2.252935
67	6	0	3.066490	-3.841177	0.690359
68	1	0	1.650127	-2.826513	1.945242
69	6	0	3.528534	-4.038613	-0.613343
70	1	0	3.278651	-3.508146	-2.687909
71	1	0	3.525465	-4.374463	1.518760
72	1	0	4.345103	-4.731036	-0.802490

Trois plus basses fréquences, thermochimie pour l'espèce [6]2a



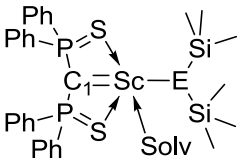
	1	2	3
	A	A	A
	20.615		
Frequencies	1	28.8775	31.2289
Red. mass	4.2091	3.4962	3.4919
Frc consts	0.0011	0.0017	0.0020
IR Inten -	3.4127	1.9379	6.7677

Sum of electronic and zero-point Energies=	1046.497790
Sum of electronic and thermal Energies=	-1046.481390
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-1046.480446
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-1046.546812
HF=	-1046.7415213
E(PCM,THF)=	-1046.76814373

Center N°	At. N°	At. Type	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	21	0	-0.382367	-0.180514	-0.290185
2	17	0	-1.485147	-1.528747	1.403077
3	8	0	1.605679	-1.093370	-0.505592
4	6	0	2.139761	-2.085915	0.405689
5	6	0	2.201053	-1.265475	-1.829623
6	6	0	2.530696	-3.240925	-0.498869
7	1	0	3.008536	-1.655526	0.921092
8	1	0	1.355371	-2.316363	1.131171
9	6	0	3.087876	-2.508173	-1.725206
10	1	0	1.370670	-1.367999	-2.531354
11	1	0	2.757784	-0.354292	-2.066760
12	1	0	1.642296	-3.825864	-0.761667
13	1	0	3.259455	-3.909491	-0.031423
14	1	0	3.046418	-3.112135	-2.635972
15	1	0	4.133265	-2.226031	-1.555657
16	8	0	-0.881719	0.004691	-1.913211
17	8	0	-0.538194	1.884856	0.449971
18	6	0	-0.881406	2.225378	1.824223
19	6	0	-1.019667	2.930354	-0.436147
20	6	0	-1.848799	3.414004	1.734976
21	1	0	-1.329314	1.332583	2.269141
22	1	0	0.043314	2.469728	2.357235
23	6	0	-2.271327	3.431343	0.259308
24	1	0	-0.247414	3.708277	-0.505791
25	1	0	-1.174279	2.459611	-1.408880
26	1	0	-1.335392	4.346382	1.994527

27	1	0	-2.696773	3.297783	2.415466
28	1	0	-2.574362	4.424949	-0.083640
29	1	0	-3.097625	2.734929	0.078644

III.2.2 *Partie 2 : phosphure vs amidure*



Sc: Def2-QZVP
P,S, Si, N, O, C1: 6-31+G*
C,H: 6-31G

Trois plus basses fréquences, thermochimie pour le THF

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies	43.0466	280.3675	646.9874
Red. mass	1.5899	2.0797	2.3750
Frc consts	0.0017	0.0963	0.5857
IR Inten	0.0771	9.0465	5.1462

Sum of electronic and zero-point Energies=	-232.249955
Sum of electronic and thermal Energies=	-232.245071
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-232.244127
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-232.278462
HF=	-232.3680123
E(PCM,Tol)=	-232.370467633

Center N°	At. N°	At. Type	Coo rdinates (An gstroms) X	Y	Z
1	6	0	0.000000	0.000000	0.000000
2	8	0	0.000000	0.000000	1.569453
3	6	0	1.378839	0.000000	1.917033
4	6	0	2.036916	0.996266	0.932509
5	6	0	0.883574	1.497150	0.039679
6	1	0	0.034898	-0.795947	-0.755260
7	1	0	-1.015822	0.416258	0.000477
8	1	0	1.492782	0.505842	2.884672
9	1	0	1.705043	-1.040672	2.042641
10	1	0	2.425820	1.799553	1.565824
11	1	0	2.874190	0.629992	0.330495
12	1	0	0.679225	2.558067	0.213757
13	1	0	1.127595	1.388505	-1.021573

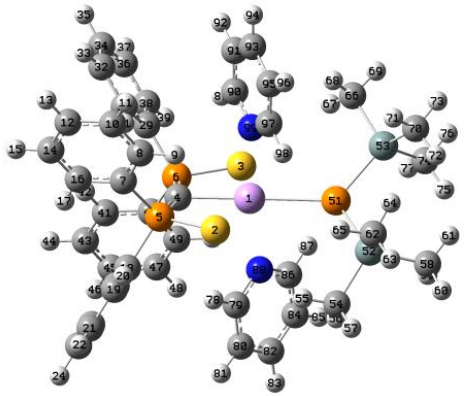
Trois plus basses fréquences, thermochimie pour la pyridine

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies	382.6147	417.6596	610.3593
Red. Masses	2.5688	3.7844	7.1008
Frc consts	0.2216	0.3890	1.5586
IR Inten	0.0000	4.6039	3.4372

Sum of electronic and zero-point Energies=	-248.098356
Sum of electronic and thermal Energies=	-248.094078
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-248.093134
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-248.125760
HF=	-248.187681
E(PCM,Tol)=	-248.192010477

Center N°	At. N°	At. Type	Coord inates (Angs X	troms) Y	Z
1	6	0	1.141368	-0.721032	0.000002
2	6	0	1.197334	0.672347	0.000001
3	6	0	-0.000246	1.383516	-0.000004
4	6	0	-1.197579	0.671914	0.000001
5	6	0	-1.141115	-0.721431	0.000002
6	7	0	0.000263	-1.418082	-0.000005
7	1	0	-0.000467	2.470719	-0.000007
8	1	0	2.057815	-1.309141	0.000004
9	1	0	2.156800	1.181880	0.000011
10	1	0	-2.157222	1.181124	0.000011
11	1	0	-2.057337	-1.309888	0.000004

Trois plus basses fréquences, thermochimie pour 8.

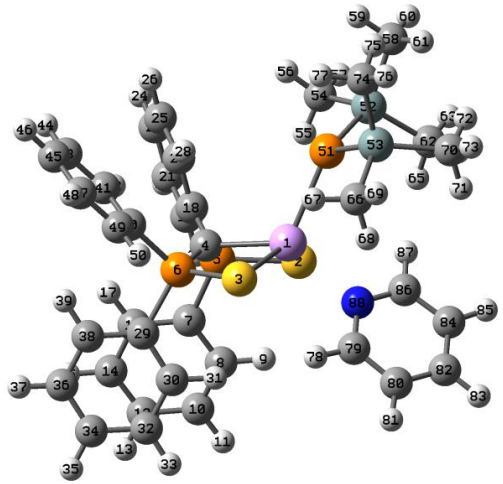


	1	2	3
	A	A	A
Frequencies	11.2864	16.8036	20.8770
Red. Mass	5.4167	5.4978	4.5926
Frc consts	0.0004	0.0009	0.0012
IR Inten	0.4081	0.0017	0.1346
Sum of electronic and zero-point Energies=			-4859.372645
Sum of electronic and thermal Energies=			-4859.314131
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-4859.313187
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-4859.473073
HF=			-4860.1615154
E(PCM,Tol)=			-4860.17355061

Center N°	At. N°	At. Type	Coord inates (Angs troms) X	Y	Z
1	21	0	0.907211	-0.060782	-0.062977
2	16	0	0.313906	-0.271235	2.480377
3	16	0	0.193065	0.199665	-2.568000
4	6	0	-1.301623	0.011147	-0.002701
5	15	0	-1.562311	-0.103932	1.640497
6	15	0	-1.641688	0.158813	-1.628713
7	6	0	-2.444298	1.306100	2.434238
8	6	0	-1.734380	2.363115	3.013377
9	1	0	-0.649768	2.311632	3.059331
10	6	0	-2.414215	3.460531	3.541595
11	1	0	-1.853264	4.273418	3.996159
12	6	0	-3.807053	3.510382	3.497674
13	1	0	-4.335980	4.363166	3.916005
14	6	0	-4.521835	2.457371	2.924749
15	1	0	-5.608307	2.486302	2.895964
16	6	0	-3.844898	1.359910	2.395352
17	1	0	-4.409280	0.538875	1.958817
18	6	0	-2.559473	-1.544149	2.196584
19	6	0	-2.721206	-1.800391	3.565292
20	1	0	-2.254446	-1.145779	4.297940
21	6	0	-3.470616	-2.894810	3.987584
22	1	0	-3.591327	-3.089666	5.050282
23	6	0	-4.063000	-3.742556	3.047535
24	1	0	-4.648478	-4.596378	3.379753
25	6	0	-3.899672	-3.494683	1.686116
26	1	0	-4.356157	-4.152367	0.950660
27	6	0	-3.146749	-2.398016	1.259712
28	1	0	-3.007495	-2.206457	0.199025
29	6	0	-2.562455	1.672536	-2.118210
30	6	0	-3.010842	2.566747	-1.143164
31	1	0	-2.813062	2.358655	-0.095071
32	6	0	-3.699638	3.723456	-1.515946
33	1	0	-4.048022	4.412273	-0.750478
34	6	0	-3.937387	3.990670	-2.862619
35	1	0	-4.472883	4.891110	-3.153515
36	6	0	-3.484838	3.101568	-3.841341
37	1	0	-3.664333	3.310635	-4.892984
38	6	0	-2.799613	1.947283	-3.472259
39	1	0	-2.441303	1.260138	-4.235576
40	6	0	-2.666386	-1.175740	-2.379659
41	6	0	-4.059944	-1.143957	-2.226378
42	1	0	-4.532683	-0.304102	-1.721745
43	6	0	-4.846739	-2.179026	-2.728093
44	1	0	-5.926942	-2.141872	-2.610268
45	6	0	-4.249555	-3.254391	-3.388037
46	1	0	-4.864299	-4.058415	-3.785074
47	6	0	-2.864589	-3.289595	-3.545305
48	1	0	-2.395775	-4.120369	-4.066922
49	6	0	-2.074590	-2.254658	-3.044214
50	1	0	-0.996051	-2.269637	-3.177770

51	15	0	3.553927	-0.199694	-0.189659
52	14	0	4.792528	-1.364024	1.258874
53	14	0	4.913200	1.198462	-1.278801
54	6	0	3.790937	-2.850317	1.880131
55	1	0	2.838825	-2.530736	2.319531
56	1	0	3.571825	-3.559116	1.073411
57	1	0	4.356974	-3.384117	2.655807
58	6	0	6.401839	-2.032387	0.500591
59	1	0	6.193140	-2.651824	-0.379602
60	1	0	6.937756	-2.650220	1.234519
61	1	0	7.075827	-1.225537	0.189705
62	6	0	5.264920	-0.352002	2.797387
63	1	0	5.887885	-0.947337	3.479804
64	1	0	5.822573	0.552679	2.530530
65	1	0	4.365181	-0.042923	3.343610
66	6	0	3.885426	2.540334	-2.141719
67	1	0	3.053355	2.111318	-2.712229
68	1	0	3.467460	3.252383	-1.421614
69	1	0	4.519954	3.101665	-2.841347
70	6	0	6.182856	2.081359	-0.172919
71	1	0	5.685073	2.669005	0.607454
72	1	0	6.858888	1.373347	0.320281
73	1	0	6.797173	2.765231	-0.774977
74	6	0	5.881066	0.294563	-2.641348
75	1	0	6.506115	-0.507779	-2.233335
76	1	0	6.533842	0.992534	-3.184374
77	1	0	5.190179	-0.157658	-3.363167
78	1	0	-0.142583	-2.851309	1.314367
79	6	0	0.368918	-3.285991	0.461810
80	6	0	0.374537	-4.662252	0.254197
81	1	0	-0.147445	-5.311435	0.950164
82	6	0	1.059973	-5.170959	-0.844903
83	1	0	1.088318	-6.240837	-1.035193
84	6	0	1.716000	-4.280263	-1.691976
85	1	0	2.271384	-4.625903	-2.558572
86	6	0	1.664202	-2.919959	-1.406309
87	1	0	2.184510	-2.191669	-2.019876
88	7	0	0.998571	-2.423277	-0.349625
89	1	0	-0.017139	2.807782	-1.372263
90	6	0	0.575237	3.196670	-0.550609
91	6	0	0.706419	4.567519	-0.345334
92	1	0	0.201575	5.259993	-1.011567
93	6	0	1.492558	5.014205	0.712179
94	1	0	1.620292	6.077413	0.898845
95	6	0	2.120307	4.069533	1.522424
96	1	0	2.749834	4.365854	2.355951
97	6	0	1.940993	2.719637	1.240940
98	1	0	2.431642	1.948222	1.825912
99	7	0	1.177400	2.283307	0.224874

Trois plus basses fréquences, thermochimie pour 8b.



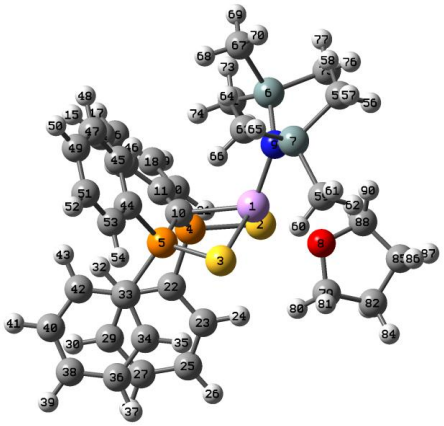
	1	2	3
	A	A	A
Frequencies	4.5717	11.8542	12.9224
Red. mass	5.2188	3.6577	4.7864
Frc consts	0.0001	0.0003	0.0005
IR Inten	0.2043	0.1162	0.4451

Sum of electronic and zero-point Energies=	-4611.258139
Sum of electronic and thermal Energies=	-4611.205363
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-4611.204419
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-4611.354319
HF=	-4611.9558839
E(PCM,Tol)=	-4611.96771752

Center N°	At. N°	At. Type	Coo rdinates (Ang stroms) X	Y	Z
1	21	0	0.928980	-0.524411	-0.289104
2	16	0	0.274891	0.989367	-2.275350
3	16	0	-0.019676	-2.429235	1.160983
4	6	0	-0.977420	0.309817	0.370443
5	15	0	-1.327999	1.231493	-0.992517
6	15	0	-1.510905	-0.997478	1.281340
7	6	0	-2.880702	0.854890	-1.894124
8	6	0	-2.872856	0.320777	-3.185603
9	1	0	-1.922185	0.140099	-3.680704
10	6	0	-4.076318	0.034774	-3.831914
11	1	0	-4.062473	-0.372797	-4.839819
12	6	0	-5.290076	0.278905	-3.192324
13	1	0	-6.226826	0.059453	-3.698603
14	6	0	-5.302678	0.809193	-1.900886
15	1	0	-6.247013	0.999735	-1.397709
16	6	0	-4.104326	1.095969	-1.252866
17	1	0	-4.120652	1.514134	-0.249089
18	6	0	-1.474841	3.017289	-0.607565
19	6	0	-2.047979	3.911145	-1.520594
20	1	0	-2.438647	3.547526	-2.467885
21	6	0	-2.121096	5.268534	-1.215128
22	1	0	-2.571032	5.957994	-1.925124
23	6	0	-1.618962	5.741098	-0.001495
24	1	0	-1.677755	6.800662	0.234775
25	6	0	-1.038965	4.854628	0.904957
26	1	0	-0.638828	5.221018	1.846984
27	6	0	-0.965633	3.495023	0.604068
28	1	0	-0.506601	2.794215	1.297204
29	6	0	-3.097002	-1.789665	0.790143
30	6	0	-3.150561	-2.525089	-0.401210
31	1	0	-2.250126	-2.647656	-0.997567
32	6	0	-4.343913	-3.107901	-0.816679
33	1	0	-4.372785	-3.677426	-1.742093
34	6	0	-5.498628	-2.964787	-0.045522
35	1	0	-6.429148	-3.425505	-0.367553
36	6	0	-5.454181	-2.232980	1.138875
37	1	0	-6.348711	-2.121166	1.746625
38	6	0	-4.259041	-1.644865	1.556631
39	1	0	-4.232521	-1.082901	2.485961
40	6	0	-1.739874	-0.591636	3.051387
41	6	0	-2.006037	0.729856	3.421254
42	1	0	-2.038410	1.499971	2.654817
43	6	0	-2.207634	1.054187	4.763194
44	1	0	-2.409357	2.084288	5.045974
45	6	0	-2.139276	0.060427	5.738543
46	1	0	-2.288746	0.314034	6.785086
47	6	0	-1.867876	-1.259563	5.372858
48	1	0	-1.802592	-2.033620	6.133259
49	6	0	-1.667333	-1.586852	4.033910
50	1	0	-1.436760	-2.610864	3.750614
51	15	0	3.047628	0.455542	0.762797
52	14	0	4.075573	2.202394	-0.192376

53	14	0	4.614432	-1.036898	1.352993
54	6	0	2.852402	3.643402	-0.247222
55	1	0	1.944048	3.377606	-0.799292
56	1	0	2.556312	3.940452	0.765471
57	1	0	3.307918	4.513422	-0.739570
58	6	0	5.574159	2.756342	0.833469
59	1	0	5.278165	2.975610	1.865864
60	1	0	6.002901	3.670910	0.400966
61	1	0	6.366984	2.000220	0.864375
62	6	0	4.682261	1.887734	-1.966709
63	1	0	5.238949	2.757655	-2.342167
64	1	0	5.345573	1.016399	-2.018016
65	1	0	3.835398	1.719915	-2.643688
66	6	0	3.803559	-2.732612	1.602696
67	1	0	2.959849	-2.675093	2.299625
68	1	0	3.428259	-3.148820	0.660002
69	1	0	4.536030	-3.441070	2.013408
70	6	0	6.013439	-1.255900	0.083228
71	1	0	5.624460	-1.593025	-0.884922
72	1	0	6.568163	-0.325428	-0.083740
73	1	0	6.728646	-2.009649	0.440965
74	6	0	5.412337	-0.546740	3.002313
75	1	0	5.909714	0.427438	2.936746
76	1	0	6.159342	-1.291852	3.309578
77	1	0	4.652317	-0.478188	3.789584
78	1	0	0.405549	-3.638270	-1.330414
79	6	0	1.195500	-3.348179	-2.018131
80	6	0	1.660117	-4.213123	-3.003705
81	1	0	1.221963	-5.201278	-3.103845
82	6	0	2.688723	-3.786200	-3.839675
83	1	0	3.076631	-4.438231	-4.617747
84	6	0	3.215297	-2.509054	-3.657732
85	1	0	4.020230	-2.132966	-4.281217
86	6	0	2.691244	-1.708639	-2.649526
87	1	0	3.078151	-0.710487	-2.461758
88	7	0	1.696812	-2.115356	-1.841913

Trois plus basses fréquences, thermochimie pour 10$_{THF}$.



	1	2	3
	A	A	A
Frequencies	12.2297	19.2170	24.3526
Red. Mass	5.0736	5.1298	3.9889
Frc consts	0.0004	0.0011	0.0014
IR Inten --	0.7881	0.2285	0.5820

Sum of electronic and zero-point Energies= -4308.860484

Sum of electronic and thermal Energies= -4308.808900

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -4308.807956

Sum of electronic and thermal Free Energies= -4308.950586

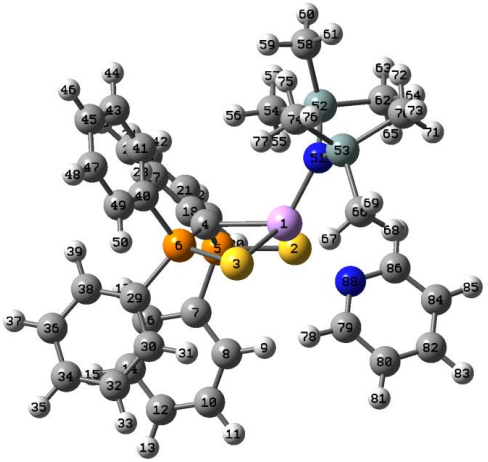
HF= -4309.5904896

E(PCM,Tol)= -4309.59962191

Center N°	At. N°	At. Type	Coor dinates (Ang stroms) X	Y	Z
1	21	0	-1.219851	-0.522285	-0.487906
2	16	0	0.011769	-2.714782	0.182490
3	16	0	-0.398626	1.220761	-2.193820
4	15	0	1.365966	-1.260629	0.751867
5	15	0	0.909628	1.490294	-0.606471
6	14	0	-3.418096	-0.422218	1.987766
7	14	0	-4.165457	0.952970	-0.595050
8	8	0	-1.973932	-1.825603	-2.167656
9	7	0	-3.031161	-0.037151	0.316989
10	6	0	0.642639	0.249919	0.509615
11	6	0	1.789699	-1.530970	2.515856
12	6	0	1.890494	-0.432465	3.372829
13	1	0	1.661723	0.557344	2.984429

14	6	0	2.260229	-0.615887	4.705760
15	1	0	2.334765	0.241624	5.370093
16	6	0	2.525650	-1.897401	5.184868
17	1	0	2.808672	-2.041834	6.224646
18	6	0	2.422114	-2.997658	4.331093
19	1	0	2.623129	-3.998313	4.705392
20	6	0	2.056171	-2.817023	3.000015
21	1	0	1.965847	-3.674161	2.336906
22	6	0	2.961740	-1.614706	-0.094463
23	6	0	3.027914	-2.469031	-1.199756
24	1	0	2.121819	-2.958363	-1.546385
25	6	0	4.248237	-2.709783	-1.830326
26	1	0	4.290721	-3.384126	-2.682264
27	6	0	5.410280	-2.098903	-1.362407
28	1	0	6.362400	-2.291104	-1.850815
29	6	0	5.350523	-1.246242	-0.260021
30	1	0	6.254012	-0.770029	0.111587
31	6	0	4.134047	-1.006288	0.373543
32	1	0	4.099172	-0.353832	1.242032
33	6	0	2.598021	1.753317	-1.278836
34	6	0	2.960242	1.262984	-2.536760
35	1	0	2.218977	0.746915	-3.141060
36	6	0	4.255348	1.454633	-3.016079
37	1	0	4.528065	1.074224	-3.997091
38	6	0	5.193574	2.138930	-2.245007
39	1	0	6.200307	2.295574	-2.624470
40	6	0	4.837281	2.629440	-0.988418
41	1	0	5.563643	3.170639	-0.387085
42	6	0	3.545437	2.437318	-0.504705
43	1	0	3.268196	2.833419	0.469144
44	6	0	0.500472	3.111001	0.142793
45	6	0	0.066939	3.173544	1.469312
46	1	0	-0.020612	2.247995	2.033067
47	6	0	-0.259633	4.404165	2.041217
48	1	0	-0.598895	4.447326	3.073224
49	6	0	-0.155047	5.572904	1.289459
50	1	0	-0.410599	6.531371	1.734459
51	6	0	0.274142	5.512870	-0.038302
52	1	0	0.352067	6.422989	-0.627679
53	6	0	0.598803	4.287016	-0.612062
54	1	0	0.925663	4.241597	-1.648280
55	6	0	-5.983980	0.557318	-0.204762
56	1	0	-6.233517	-0.477071	-0.472003
57	1	0	-6.626456	1.216023	-0.803915
58	1	0	-6.254730	0.704513	0.845718
59	6	0	-4.045851	0.684839	-2.471204
60	1	0	-3.070978	0.956456	-2.887893
61	1	0	-4.794922	1.331440	-2.948378
62	1	0	-4.271297	-0.347171	-2.763095
63	6	0	-3.875669	2.797696	-0.293282
64	1	0	-4.036310	3.071173	0.755324
65	1	0	-4.549529	3.408400	-0.908627
66	1	0	-2.844715	3.066306	-0.552941
67	6	0	-4.061842	1.074121	2.964472
68	1	0	-3.306730	1.869548	2.984474
69	1	0	-4.258759	0.777168	4.003021
70	1	0	-4.986378	1.504522	2.565681
71	6	0	-1.901435	-1.010949	2.947856
72	1	0	-1.486253	-1.953012	2.573846
73	1	0	-2.197958	-1.174437	3.993226
74	1	0	-1.094833	-0.269689	2.943524
75	6	0	-4.689540	-1.826204	2.113923
76	1	0	-5.653489	-1.574252	1.659947
77	1	0	-4.871913	-2.082260	3.165997
78	1	0	-4.310925	-2.729425	1.617870
79	6	0	-1.234946	-2.106699	-3.384677
80	1	0	-0.167643	-2.063656	-3.153013
81	1	0	-1.478218	-1.315028	-4.101110
82	6	0	-1.710574	-3.482023	-3.840282
83	1	0	-1.085839	-4.267567	-3.399812
84	1	0	-1.676548	-3.587592	-4.928720
85	6	0	-3.129233	-3.550532	-3.268057
86	1	0	-3.828965	-2.987866	-3.897230
87	1	0	-3.504252	-4.573017	-3.164541
88	6	0	-2.953095	-2.864424	-1.923282
89	1	0	-2.551678	-3.549945	-1.166208
90	1	0	-3.849159	-2.380070	-1.529874

Trois plus basses fréquences, thermochimie pour 10_{Py}.



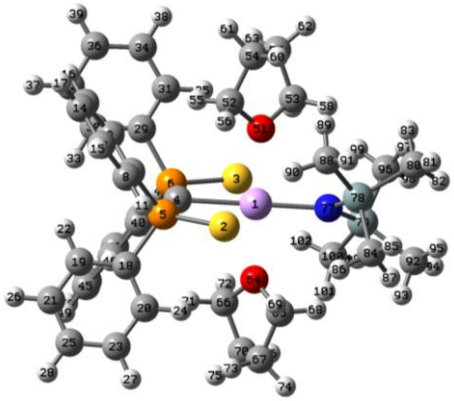
	1	2	3
	A	A	A
Frequencies	9.7035	16.5091	20.5909
Red. Mass	4.9486	5.5929	4.3307
Frc consts	0.0003	0.0009	0.0011
IR Inten	0.5382	0.1646	0.3675

Sum of electronic and zero-point Energies=	4324.720280
Sum of electronic and thermal Energies=	-4324.669120
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-4324.668175
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-4324.810749
HF=	-4325.4214502
E(PCM,Tol)=	-4325.43248104

Center N°	At. N°	At. Type	Coo rdinates (Ang stroms) X	Y	Z
1	21	0	-1.247575	-0.513623	-0.147605
2	16	0	-0.229320	-2.061896	1.678169
3	16	0	-0.427166	0.237092	-2.491733
4	6	0	0.694741	0.485089	0.323114
5	15	0	1.305900	-0.726344	1.328540
6	15	0	1.015107	1.039772	-1.236364
7	6	0	2.753145	-1.694607	0.729074
8	6	0	2.562608	-2.884699	0.017304
9	1	0	1.553226	-3.260017	-0.130425
10	6	0	3.657806	-3.597953	-0.466132
11	1	0	3.499272	-4.527338	-1.007986
12	6	0	4.952586	-3.130326	-0.242529
13	1	0	5.806968	-3.691501	-0.612808
14	6	0	5.149041	-1.945227	0.465068
15	1	0	6.155848	-1.577827	0.646703
16	6	0	4.055412	-1.228883	0.949470
17	1	0	4.218245	-0.312451	1.510488
18	6	0	1.880728	-0.080748	2.945368
19	6	0	2.103411	-0.947220	4.022789
20	1	0	1.901332	-2.010211	3.913294
21	6	0	2.567776	-0.444876	5.235523
22	1	0	2.734241	-1.119264	6.071791
23	6	0	2.811413	0.923172	5.380138
24	1	0	3.170056	1.313025	6.329592
25	6	0	2.587069	1.788150	4.310666
26	1	0	2.768548	2.854212	4.423241
27	6	0	2.120106	1.286929	3.094650
28	1	0	1.923445	1.948745	2.254457
29	6	0	2.674212	0.754872	-1.971461
30	6	0	2.887779	-0.244484	-2.924437
31	1	0	2.049044	-0.850134	-3.257121
32	6	0	4.161487	-0.444558	-3.456142
33	1	0	4.318630	-1.220627	-4.201008
34	6	0	5.226593	0.353106	-3.041909
35	1	0	6.217022	0.201663	-3.463920
36	6	0	5.019505	1.350469	-2.087760
37	1	0	5.846486	1.978261	-1.765239
38	6	0	3.749731	1.550389	-1.551826
39	1	0	3.590666	2.336693	-0.817514
40	6	0	0.826317	2.860223	-1.334480
41	6	0	0.449801	3.582790	-0.200122
42	1	0	0.282593	3.045551	0.730120
43	6	0	0.279871	4.966301	-0.275379
44	1	0	-0.016671	5.523176	0.610065
45	6	0	0.485658	5.629794	-1.483368
46	1	0	0.352810	6.707202	-1.542623
47	6	0	0.858256	4.909376	-2.620813
48	1	0	1.014183	5.424258	-3.565476
49	6	0	1.025866	3.529189	-2.549074
50	1	0	1.305996	2.969169	-3.438356

51	7	0	-3.027610	0.349172	0.362363
52	14	0	-3.356490	0.901897	1.999341
53	14	0	-4.218897	0.695298	-0.883971
54	6	0	-1.783393	1.096175	3.026251
55	1	0	-1.276517	0.144569	3.216188
56	1	0	-1.060004	1.768135	2.551395
57	1	0	-2.055117	1.527652	3.999843
58	6	0	-4.182763	2.612235	2.073003
59	1	0	-3.528917	3.376686	1.635208
60	1	0	-4.343180	2.879823	3.126465
61	1	0	-5.153226	2.673968	1.569321
62	6	0	-4.460538	-0.330783	2.928347
63	1	0	-4.653068	0.017336	3.952097
64	1	0	-5.428718	-0.477415	2.436328
65	1	0	-3.966807	-1.308671	3.002690
66	6	0	-4.078849	-0.444361	-2.397568
67	1	0	-3.099845	-0.421897	-2.887155
68	1	0	-4.326543	-1.486068	-2.163750
69	1	0	-4.812776	-0.092065	-3.135747
70	6	0	-6.008949	0.419875	-0.303671
71	1	0	-6.175944	-0.626941	-0.019446
72	1	0	-6.306127	1.047049	0.542962
73	1	0	-6.689546	0.647537	-1.135606
74	6	0	-4.059966	2.462275	-1.542245
75	1	0	-4.242996	3.213002	-0.765782
76	1	0	-4.775716	2.638146	-2.356631
77	1	0	-3.051054	2.629831	-1.938847
78	1	0	-0.699324	-2.595029	-2.661238
79	6	0	-1.445617	-3.172284	-2.121605
80	6	0	-1.836167	-4.438834	-2.545498
81	1	0	-1.385893	-4.873460	-3.432593
82	6	0	-2.807012	-5.119853	-1.815954
83	1	0	-3.136210	-6.109631	-2.120730
84	6	0	-3.350436	-4.507974	-0.687941
85	1	0	-4.110876	-4.997980	-0.088019
86	6	0	-2.899384	-3.242049	-0.334192
87	1	0	-3.295538	-2.725430	0.536513
88	7	0	-1.964087	-2.581327	-1.035473

Trois plus basses fréquences, thermochimie pour 10b$_{THF}$.



	1	2	3
	A	A	A
Frequencies	12.1855	19.5012	20.7144
Red. Mass	3.9423	5.2801	4.6900
Frc consts	0.0003	0.0012	0.0012
IR Inten	0.1258	0.0151	0.0768

Sum of electronic and zero-point Energies= -4541.114806

Sum of electronic and thermal Energies= -4541.057189

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -4541.056244

Sum of electronic and thermal Free Energies= -4541.210311

HF= -4541.9645992

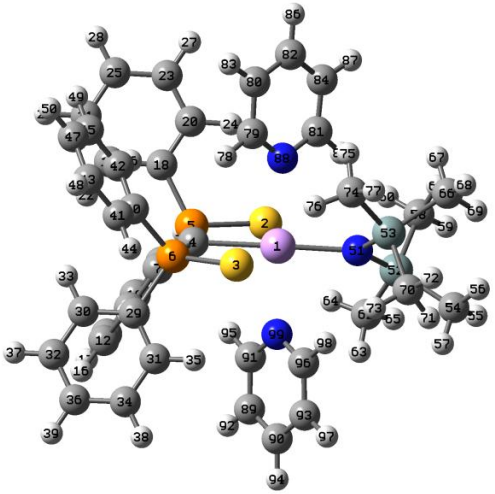
E(PCM,Tol)= -4541.97350333

Center N°	At. N°	At. Type	Coo rdinates (Ang stroms) X	Y	Z
1	21	0	1.262365	0.000088	-0.001171
2	16	0	0.527067	-0.165508	2.537590
3	16	0	0.524365	0.164996	-2.539198
4	6	0	-1.029634	0.000724	0.000115
5	15	0	-1.323092	-0.109371	1.632173
6	15	0	-1.324835	0.109562	-1.631706
7	6	0	-2.276139	1.273790	2.386615
8	6	0	-2.319238	1.427314	3.778734
9	6	0	-2.977633	2.166644	1.573356
10	6	0	-3.058803	2.462089	4.345752
11	1	0	-1.764412	0.742032	4.415552
12	6	0	-3.720460	3.202832	2.143468
13	1	0	-2.933132	2.053950	0.493195
14	6	0	-3.761601	3.350979	3.528451
15	1	0	-3.084022	2.579042	5.426331

16	1	0	-4.262648	3.893503	1.502236
17	1	0	-4.336803	4.159219	3.973456
18	6	0	-2.299268	-1.565638	2.220146
19	6	0	-3.691214	-1.574283	2.047131
20	6	0	-1.679398	-2.678107	2.798016
21	6	0	-4.444407	-2.681637	2.432468
22	1	0	-4.191251	-0.706488	1.621750
23	6	0	-2.434902	-3.786348	3.184030
24	1	0	-0.605157	-2.657966	2.963292
25	6	0	-3.816604	-3.792157	2.999337
26	1	0	-5.523476	-2.673366	2.299178
27	1	0	-1.942966	-4.641549	3.641363
28	1	0	-4.405144	-4.653117	3.306318
29	6	0	-2.301337	1.565759	-2.219345
30	6	0	-3.693036	1.574909	-2.044364
31	6	0	-1.681972	2.677680	-2.798804
32	6	0	-4.446472	2.682202	-2.429391
33	1	0	-4.192708	0.707537	-1.617690
34	6	0	-2.437722	3.785869	-3.184498
35	1	0	-0.607960	2.657168	-2.965528
36	6	0	-3.819163	3.792171	-2.997891
37	1	0	-5.525355	2.674317	-2.294579
38	1	0	-1.946189	4.640642	-3.643065
39	1	0	-4.407900	4.653085	-3.304623
40	6	0	-2.278977	-1.273711	-2.384584
41	6	0	-2.323739	-1.427519	-3.776622
42	6	0	-2.979601	-2.166322	-1.570319
43	6	0	-3.064074	-2.462335	-4.342555
44	1	0	-1.769606	-0.742420	-4.414238
45	6	0	-3.723208	-3.202552	-2.139342
46	1	0	-2.933841	-2.053429	-0.490238
47	6	0	-3.766000	-3.350985	-3.524242
48	1	0	-3.090580	-2.579504	-5.423080
49	1	0	-4.264715	-3.893022	-1.497320
50	1	0	-4.341814	-4.159254	-3.968400
51	8	0	1.316404	2.255227	-0.009089
52	6	0	0.420179	3.145012	0.698722
53	6	0	2.160762	3.005661	-0.917090
54	6	0	1.020833	4.530838	0.521592
55	1	0	-0.571173	3.064502	0.241029
56	1	0	0.367555	2.800752	1.733861
57	6	0	1.633378	4.436182	-0.878308
58	1	0	3.190246	2.925376	-0.555946
59	1	0	2.091314	2.534217	-1.900478
60	1	0	1.796680	4.714791	1.273484
61	1	0	0.266163	5.318327	0.609901
62	1	0	2.427131	5.168509	-1.054976
63	1	0	0.860066	4.582892	-1.641038
64	8	0	1.316330	-2.255140	0.005832
65	6	0	2.160694	-3.006253	0.913281
66	6	0	0.420260	-3.144493	-0.702794
67	6	0	1.632700	-4.436510	0.874113
68	1	0	3.190088	-2.926421	0.551766
69	1	0	2.091869	-2.535077	1.896824
70	6	0	1.020530	-4.530534	-0.525984
71	1	0	-0.571255	-3.063991	-0.245457
72	1	0	0.368150	-2.799746	-1.737795
73	1	0	0.859089	-4.583010	1.636578
74	1	0	2.426078	-5.169223	1.050861
75	1	0	0.265688	-5.317798	-0.614811
76	1	0	1.796563	-4.714442	-1.277705
77	7	0	3.388483	0.000496	-0.000633
78	14	0	4.326047	0.654687	1.330020
79	14	0	4.327452	-0.654624	-1.329755
80	6	0	5.894439	1.608448	0.805783
81	1	0	6.421912	1.927143	1.715689
82	1	0	6.605717	1.044967	0.194783
83	1	0	5.632188	2.518442	0.250455
84	6	0	4.853891	-0.704131	2.547846
85	1	0	5.498952	-0.290847	3.334789
86	1	0	3.975039	-1.141702	3.038839
87	1	0	5.401394	-1.514974	2.054974
88	6	0	3.437340	1.954479	2.391237
89	1	0	3.287199	2.893155	1.846454
90	1	0	2.471384	1.636057	2.793041
91	1	0	4.094088	2.176331	3.244258
92	6	0	5.892237	-1.612704	-0.802554
93	1	0	5.626461	-2.522959	-0.249324

94	1	0	6.421812	-1.931091	-1.711340
95	1	0	6.602768	-1.051571	-0.188532
96	6	0	4.861924	0.703862	-2.545105
97	1	0	5.412751	1.511514	-2.050732
98	1	0	5.505612	0.288803	-3.332240
99	1	0	3.985330	1.146048	-3.035978
100	6	0	3.437930	-1.950893	-2.394585
101	1	0	3.283805	-2.889754	-1.851256
102	1	0	2.473822	-1.629593	-2.798545
103	1	0	4.096311	-2.173573	-3.246126

Trois plus basses fréquences, thermochimie pour 10b$_{Py}$.



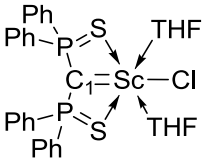
	1	2	3
	A	A	A
Frequencies	12.8315	15.7751	20.7822
Red. Mass	4.7857	5.6368	4.4147
Frc consts	0.0005	0.0008	0.0011
IR Inten	0.1761	0.0063	0.0138

Sum of electronic and zero-point Energies=	-4572.823101
Sum of electronic and thermal Energies=	-4572.766163
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-4572.765219
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-4572.919579
HF=	-4573.6152979
E(PCM,Tol)=	-4573.62710266

Center N°	At. N°	At. Type	Coor dinates (Ang stroms) X	Y	Z
1	21	0	-1.220208	-0.004945	-0.065000
2	16	0	-0.568445	0.303473	2.477915
3	16	0	-0.420504	-0.282329	-2.566734
4	6	0	1.061291	-0.023113	0.008936
5	15	0	1.307609	0.239095	1.631879
6	15	0	1.402781	-0.242143	-1.602547
7	6	0	2.271554	-1.055675	2.518174
8	6	0	2.360632	-1.042752	3.916897
9	6	0	2.913813	-2.064724	1.796392
10	6	0	3.090763	-2.025187	4.580191
11	1	0	1.849998	-0.268147	4.484545
12	6	0	3.647167	-3.049023	2.463525
13	1	0	2.829707	-2.082183	0.712694
14	6	0	3.737017	-3.029151	3.853834
15	1	0	3.153532	-2.011598	5.665478
16	1	0	4.145127	-3.829165	1.892917
17	1	0	4.306060	-3.795366	4.374723
18	6	0	2.221696	1.768935	2.114129
19	6	0	3.621212	1.793293	2.027211
20	6	0	1.542627	2.923579	2.516273
21	6	0	4.326689	2.955905	2.331838
22	1	0	4.162989	0.897772	1.730495
23	6	0	2.250790	4.086491	2.820706
24	1	0	0.459671	2.898599	2.604802
25	6	0	3.641773	4.105831	2.728349
26	1	0	5.412115	2.961048	2.268077
27	1	0	1.713013	4.976068	3.139593
28	1	0	4.192803	5.010597	2.972993
29	6	0	2.336068	-1.768395	-2.058257
30	6	0	3.724404	-1.808849	-1.863056
31	6	0	1.681945	-2.904931	-2.543956
32	6	0	4.442882	-2.969400	-2.143892
33	1	0	4.248130	-0.926551	-1.501016
34	6	0	2.403138	-4.066138	-2.824235
35	1	0	0.609473	-2.867066	-2.716285
36	6	0	3.782307	-4.101660	-2.624149
37	1	0	5.520032	-2.986623	-1.996443

38	1	0	1.885132	-4.941456	-3.208569
39	1	0	4.343886	-5.004862	-2.849825
40	6	0	2.424211	1.062329	-2.406800
41	6	0	2.665475	1.022405	-3.787133
42	6	0	2.953707	2.106429	-1.644936
43	6	0	3.433191	2.013759	-4.392114
44	1	0	2.246807	0.217387	-4.386980
45	6	0	3.725760	3.099175	-2.253294
46	1	0	2.754151	2.143035	-0.577372
47	6	0	3.966185	3.053264	-3.624916
48	1	0	3.615209	1.978188	-5.463368
49	1	0	4.137203	3.905483	-1.651089
50	1	0	4.566358	3.825707	-4.099651
51	7	0	-3.351410	-0.025155	-0.020854
52	14	0	-4.252803	-0.652895	1.350833
53	14	0	-4.327936	0.633705	-1.320173
54	6	0	-5.885365	-1.528577	0.896000
55	1	0	-6.387834	-1.821976	1.828361
56	1	0	-6.594750	-0.931731	0.314710
57	1	0	-5.686454	-2.450461	0.334316
58	6	0	-4.664900	0.727673	2.591809
59	1	0	-5.311844	0.348429	3.394381
60	1	0	-3.750204	1.108016	3.066198
61	1	0	-5.179182	1.572153	2.118799
62	6	0	-3.379812	-1.992664	2.373699
63	1	0	-3.298615	-2.940584	1.829526
64	1	0	-2.384981	-1.714091	2.733362
65	1	0	-4.008913	-2.176859	3.256298
66	6	0	-5.789327	1.705849	-0.727576
67	1	0	-5.421873	2.598092	-0.203984
68	1	0	-6.350448	2.053029	-1.606296
69	1	0	-6.496238	1.199114	-0.063381
70	6	0	-5.023041	-0.731283	-2.450294
71	1	0	-5.546464	-1.518691	-1.897788
72	1	0	-5.730524	-0.301127	-3.172297
73	1	0	-4.216243	-1.200378	-3.029664
74	6	0	-3.435102	1.811126	-2.512383
75	1	0	-3.241458	2.790644	-2.061402
76	1	0	-2.492683	1.431134	-2.918947
77	1	0	-4.115352	1.973506	-3.360680
78	1	0	0.081798	2.513877	-1.731122
79	6	0	-0.533539	3.083919	-1.043230
80	6	0	-0.556207	4.475034	-1.081921
81	6	0	-2.068727	3.029586	0.670042
82	6	0	-1.381125	5.156566	-0.191928
83	1	0	0.061201	5.001687	-1.802787
84	6	0	-2.153412	4.417331	0.702052
85	1	0	-2.660497	2.412468	1.337822
86	1	0	-1.426309	6.242577	-0.197076
87	1	0	-2.817779	4.900174	1.412242
88	7	0	-1.271985	2.368028	-0.183794
89	6	0	-0.521076	-4.505489	0.788893
90	6	0	-1.388835	-5.163288	-0.077649
91	6	0	-0.495249	-3.113814	0.781677
92	1	0	0.129081	-5.050769	1.465764
93	6	0	-2.200617	-4.401023	-0.915962
94	1	0	-1.435937	-6.249038	-0.097996
95	1	0	0.164474	-2.562657	1.443169
96	6	0	-2.113771	-3.014763	-0.850261
97	1	0	-2.897852	-4.865342	-1.606706
98	1	0	-2.740459	-2.379345	-1.467374
99	7	0	-1.275196	-2.376341	-0.019978

III.3 Chapitre IV



2b

Sc: Stuttgart, potentiel de 10 électrons
C_1, P, S, Cl, O: 6-31+G*
C,H: 6-31G*

Géométrie et bases utilisées pour l'espèce 2b

Sc						
S	1	B1				
S	1	B2	2	A1		
C	1	B3	3	A2	2	D1
P	4	B4	1	A3	3	D2
P	4	B5	1	A4	3	D3
C	5	B6	4	A5	1	D4
C	7	B7	5	A6	4	D5
C	7	B8	5	A7	4	D6
C	8	B9	7	A8	5	D7
H	8	B10	7	A9	5	D8
C	9	B11	7	A10	5	D9
H	9	B12	7	A11	5	D10
C	12	B13	9	A12	7	D11
H	10	B14	8	A13	7	D12
H	12	B15	9	A14	7	D13
H	14	B16	12	A15	9	D14
C	5	B17	4	A16	1	D15
C	18	B18	5	A17	4	D16
C	18	B19	5	A18	4	D17
C	19	B20	18	A19	5	D18
H	19	B21	18	A20	5	D19
C	20	B22	18	A21	5	D20
H	20	B23	18	A22	5	D21
C	23	B24	20	A23	18	D22
H	21	B25	19	A24	18	D23
H	23	B26	20	A25	18	D24
H	25	B27	23	A26	20	D25
C	6	B28	4	A27	1	D26
C	29	B29	6	A28	4	D27
C	29	B30	6	A29	4	D28
C	30	B31	29	A30	6	D29
H	30	B32	29	A31	6	D30
C	31	B33	29	A32	6	D31
H	31	B34	29	A33	6	D32
C	34	B35	31	A34	29	D33
H	32	B36	30	A35	29	D34
H	34	B37	31	A36	29	D35
H	36	B38	34	A37	31	D36
C	6	B39	4	A38	1	D37
C	40	B40	6	A39	4	D38
C	40	B41	6	A40	4	D39
C	41	B42	40	A41	6	D40
H	41	B43	40	A42	6	D41
C	42	B44	40	A43	6	D42
H	42	B45	40	A44	6	D43
C	45	B46	42	A45	40	D44
H	43	B47	41	A46	40	D45
H	45	B48	42	A47	40	D46
H	47	B49	45	A48	42	D47
Cl	1	B50	4	A49	5	D48
N	1	B51	4	A50	5	D49
C	52	B52	1	A51	4	D50
C	52	B53	1	A52	4	D51
C	53	B54	52	A53	1	D52
H	53	B55	52	A54	1	D53
C	54	B56	52	A55	1	D54
H	54	B57	52	A56	1	D55
C	57	B58	54	A57	52	D56
H	55	B59	53	A58	52	D57
H	57	B60	54	A59	52	D58
H	59	B61	57	A60	54	D59
N	1	B62	4	A61	5	D60
C	63	B63	1	A62	4	D61
C	63	B64	1	A63	4	D62
C	64	B65	63	A64	1	D63
H	64	B66	63	A65	1	D64
C	65	B67	63	A66	1	D65

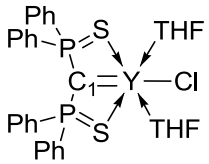
H	65	B68	63	A67	1	D66
C	68	B69	65	A68	63	D67
H	66	B70	64	A69	63	D68
H	68	B71	65	A70	63	D69
H	70	B72	68	A71	65	D70

B1	2.61860385
B2	2.61859159
B3	2.20870100
B4	1.66741881
B5	1.66742046
B6	1.83740004
B7	1.40178542
B8	1.39704124
B9	1.39205451
B10	1.08770642
B11	1.39655431
B12	1.08680959
B13	1.39330990
B14	1.08715777
B15	1.08714385
B16	1.08729568
B17	1.84200279
B18	1.40258281
B19	1.39835808
B20	1.39305788
B21	1.08786296
B22	1.39544452
B23	1.08696849
B24	1.39398798
B25	1.08720034
B26	1.08726410
B27	1.08721178
B28	1.84200134
B29	1.40258273
B30	1.39835864
B31	1.39305757
B32	1.08786232
B33	1.39544563
B34	1.08696789
B35	1.39398897
B36	1.08720050
B37	1.08726362
B38	1.08721225
B39	1.83740022
B40	1.40178468
B41	1.39704132
B42	1.39205459
B43	1.08770642
B44	1.39655407
B45	1.08680980
B46	1.39330993
B47	1.08715759
B48	1.08714365
B49	1.08729516
B50	2.43180403
B51	2.36561451
B52	1.34320347
B53	1.34139036
B54	1.39016961
B55	1.08532547
B56	1.39182143
B57	1.08540432
B58	1.39169186
B59	1.08558821
B60	1.08549829
B61	1.08702060
B62	2.36559863
B63	1.34320223
B64	1.34138856
B65	1.39016976
B66	1.08532565
B67	1.39182150
B68	1.08540369
B69	1.39169227
B70	1.08558753
B71	1.08549834
B72	1.08702115

A1	150.92810328	A27	116.55790832	A53	122.79466680
A2	75.46398046	A28	119.16983185	A54	116.01048663
A3	100.59890941	A29	121.42805039	A55	122.78029163
A4	100.59902149	A30	120.34722235	A56	115.93504508
A5	115.66068575	A31	119.98651696	A57	118.80872795
A6	120.40615354	A32	120.21547236	A58	119.69031059
A7	119.92988326	A33	119.27724757	A59	119.60800279
A8	120.11930416	A34	120.22071012	A60	120.70236719
A9	119.94372219	A35	119.78548308	A61	96.35231921
A10	120.11693063	A36	119.66989927	A62	118.21312389
A11	119.39067939	A37	120.12583690	A63	123.55998570
A12	120.07049218	A38	115.65955479	A64	122.79461951
A13	119.82464369	A39	120.40630643	A65	116.01062859
A14	119.67909825	A40	119.92967611	A66	122.78026457
A15	120.09082474	A41	120.11925577	A67	115.93527643
A16	116.55704207	A42	119.94369790	A68	118.80864815
A17	119.16946389	A43	120.11691591	A69	119.69038708
A18	121.42845870	A44	119.39049346	A70	119.60815460
A19	120.34726016	A45	120.07047565	A71	120.70232706
A20	119.98648778	A46	119.82461178	D1	0.00000000
A21	120.21548372	A47	119.67915675	D2	179.61615904
A22	119.27719569	A48	120.09085435	D3	-0.38699757
A23	120.22076598	A49	179.99308941	D4	119.48657205
A24	119.78547553	A50	96.35394261	D5	-179.92174200
A25	119.66989492	A51	118.21150948	D6	-1.63533252
A26	120.12589462	A52	123.56182139	D7	178.59894769

D8	-1.10151562
D9	-178.77272308
D10	1.04107701
D11	0.31101379
D12	-179.93084577
D13	-179.60645289
D14	179.98495034
D15	-120.40477750
D16	-76.94998069
D17	99.73169648
D18	176.61576537
D19	-3.75331881
D20	-176.49826367
D21	4.30146259
D22	-0.08260474
D23	179.66964148
D24	-179.59087974
D25	-179.64437753
D26	-120.40258022
D27	-76.95193055
D28	99.72962761
D29	176.61556827
D30	-3.75357405
D31	-176.49808673
D32	4.30168151
D33	-0.08266910
D34	179.66957061
D35	-179.59081994
D36	-179.64434909
D37	119.48900556
D38	-179.91837739
D39	-1.63179818
D40	178.59934102
D41	-1.10109223
D42	-178.77306724
D43	1.04050299
D44	0.31102040
D45	-179.93083553
D46	-179.60646242
D47	179.98490459
D48	167.84018214
D49	-91.77266327
D50	-124.02896789
D51	58.32836688
D52	-178.37872141
D53	0.97947422
D54	178.04420407
D55	-1.01464193
D56	-0.01179379
D57	179.81493426
D58	-179.73630361
D59	-179.77964521
D60	88.22239562
D61	-124.03815896
D62	58.32139484
D63	-178.37663018
D64	0.98189319
D65	178.04205096
D66	-1.01714095
D67	-0.01179940
D68	179.81493609
D69	-179.73642608
D70	-179.77974505

Géométrie et bases utilisées pour l'espèce 15b



15b

Y: pseudopotentiel SDD (28 électrons de coeur) et base associée
C_1, P, S, Cl, O: 6-31+G*
C,H: 6-31G*

Y						
S	1	B1				
S	1	B2	2	A1		
C	1	B3	2	A2	3	D1
P	4	B4	1	A3	2	D2
P	4	B5	1	A4	2	D3

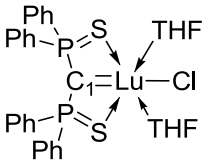
```
C        5  B6        4  A5        1  D4   H 30  B32        29  A31        6  D30C  57  B58        54  A57        52  D56
C        7  B7        5  A6        4  D5   C 31  B33        29  A32        6  D31H  55  B59        53  A58        52  D57
C        7  B8        5  A7        4  D6   H 31  B34        29  A33        6  D32H  57  B60        54  A59        52  D58
C        8  B9        7  A8        5  D7   C 34  B35        31  A34       29  D33H  59  B61        57  A60        54  D59
H        8  B10       7  A9        5  D8   H 32  B36        30  A35       29  D34N   1  B62         4  A61         5  D60
C        9  B11       7  A10       5  D9   H 34  B37        31  A36       29  D35C  63  B63         1  A62         4  D61
H        9  B12       7  A11       5  D10  H 36  B38        34  A37       31  D36C  63  B64         1  A63         4  D62
C       12  B13       9  A12       7  D11  C  6  B39         4  A38        1  D37C  64  B65        63  A64         1  D63
H       10  B14       8  A13       7  D12  C 40  B40         6  A39        4  D38H  64  B66        63  A65         1  D64
H       12  B15       9  A14       7  D13  C 40  B41         6  A40        4  D39C  65  B67        63  A66         1  D65
H  14  B16        12  A15        9  D14C  41  B42        40  A41        6  D40H  65  B68        63  A67         1  D66
C   5  B17         4  A16        1  D15H  41  B43        40  A42        6  D41C  66  B69        64  A68        63  D67
C  18  B18         5  A17        4  D16C  42  B44        40  A43        6  D42H  66  B70        64  A69        63  D68
C  18  B19         5  A18        4  D17H  42  B45        40  A44        6  D43H  68  B71        65  A70        63  D69
C  19  B20        18  A19        5  D18C  45  B46        42  A45       40  D44H  70  B72        66  A71        64  D70
H  19  B21        18  A20        5  D19H  43  B47        41  A46       40  D45
C  20  B22        18  A21        5  D20H  45  B48        42  A47       40  D46
H  20  B23        18  A22        5  D21H  47  B49        45  A48       42  D47
C  23  B24        20  A23       18  D22Cl  1  B50         4  A49        5  D48
H  21  B25        19  A24       18  D23N   1  B51         4  A50        5  D49
H  23  B26        20  A25       18  D24C  52  B52         1  A51        4  D50
H  25  B27        23  A26       20  D25C  52  B53         1  A52        4  D51
C   6  B28         4  A27        1  D26C  53  B54        52  A53        1  D52
C  29  B29         6  A28        4  D27H  53  B55        52  A54        1  D53
C  29  B30         6  A29        4  D28C  54  B56        52  A55        1  D54
C  30  B31        29  A30        6  D29H  54  B57        52  A56        1  D55

B1          2.76123665
B2          2.76497976
B3          2.39742340
B4          1.66741207
B5          1.67059231
B6          1.83772715
B7          1.40194775
B8          1.39659842
B9          1.39208551
B10          1.08763563
B11          1.39690136
B12          1.08635096
B13          1.39330763
B14          1.08721950
B15          1.08710591
B16          1.08735095
B17          1.84418301
```

B18	1.40245411
B19	1.39878164
B20	1.39378770
B21	1.08791509
B22	1.39514117
B23	1.08724025
B24	1.39456863
B25	1.08730031
B26	1.08733871
B27	1.08721176
B28	1.84424290
B29	1.40196553
B30	1.39932623
B31	1.39377563
B32	1.08767135
B33	1.39467780
B34	1.08716661
B35	1.39473946
B36	1.08722732
B37	1.08736678
B38	1.08723377
B39	1.83898424
B40	1.40125363
B41	1.39723541
B42	1.39254382
B43	1.08739675
B44	1.39679619
B45	1.08708628
B46	1.39354727
B47	1.08716953
B48	1.08729803
B49	1.08731503
B50	2.60652627
B51	2.52866796
B52	1.34361616
B53	1.34289033
B54	1.39059082
B55	1.08612068
B56	1.39135338
B57	1.08609335
B58	1.39202035
B59	1.08556044
B60	1.08543972
B61	1.08693765
B62	2.53675728
B63	1.34452293
B64	1.34433740
B65	1.39142828
B66	1.08645614
B67	1.39019902
B68	1.08558948
B69	1.39242463
B70	1.08562786
B71	1.08541070
B72	1.08701152
A1	142.35442449
A2	71.30111146
A3	100.86067634
A4	101.06648558
A5	116.09574814
A6	120.25599939
A7	120.08959032
A8	120.11582390
A9	119.86159872
A10	120.12199030
A11	119.45870542
A12	120.07234885
A13	119.82177801
A14	119.64275922
A15	120.10648082
A16	116.20920358
A17	119.46968917
A18	121.13597860
A19	120.36265167
A20	119.97430492
A21	120.25975130
A22	119.24965367
A23	120.22537105
A24	119.76184010
A25	119.66135523
A26	120.13706055
A27	116.57303133
A28	119.70538781
A29	120.92564752
A30	120.35588944
A31	119.98088778
A32	120.27204271
A33	119.27504460
A34	120.21119780
A35	119.74696619
A36	119.68440155
A37	120.12087686
A38	115.08889928
A39	120.42289902
A40	119.98999534
A41	120.12516501
A42	119.76935679
A43	120.18189047
A44	119.50644512
A45	120.04112843
A46	119.79463498
A47	119.69145448
A48	120.08323192
A49	174.34744992
A50	95.30680145
A51	118.27803500
A52	123.43067478
A53	122.73549174
A54	116.22651843
A55	122.71324867
A56	116.03613786
A57	118.76173525
A58	119.77330664
A59	119.69245719
A60	120.61279456
A61	96.19772254
A62	122.75089024
A63	118.99163614
A64	122.57988023
A65	115.79506958
A66	122.83654644
A67	115.80960767
A68	118.88566296
A69	119.67790661
A70	119.68652713
A71	120.62378981
D1	-1.24927542
D2	2.08353588
D3	178.81459089

D4	116.44962879
D5	-175.44763347
D6	3.55107642
D7	179.22631715
D8	-0.13445973
D9	-179.38650222
D10	0.40818705
D11	0.28038401
D12	-179.89285501
D13	-179.56556888
D14	-179.94775329
D15	-123.35740349
D16	-82.37952717
D17	93.46532855
D18	175.77378005
D19	-4.66741179
D20	-175.63470435
D21	5.17094023
D22	-0.11833321
D23	179.58356172
D24	-179.50885821
D25	-179.56329998
D26	-120.72887352
D27	-82.94137493
D28	93.16617667
D29	175.87777785
D30	-4.53480000
D31	-175.86217629
D32	5.12684934
D33	-0.06970153
D34	179.67272958
D35	-179.46530816
D36	-179.59509859
D37	119.85227939
D38	-163.18564385
D39	16.99576376
D40	-179.30451178
D41	1.54043403
D42	179.18995922
D43	-1.04559754
D44	0.37106919
D45	-179.77367426
D46	-179.68635200
D47	179.75902834
D48	-159.82064012
D49	-87.64225599
D50	-123.43235275
D51	57.27910437
D52	-179.87578058
D53	-0.65349149
D54	179.57477475
D55	0.19481428
D56	0.04557064
D57	179.84745669
D58	-179.78558307
D59	-179.83920753
D60	92.83770969
D61	-167.91936914
D62	13.48907842
D63	-178.87145978
D64	0.05736628
D65	178.59929428
D66	-1.41548319
D67	0.36205452
D68	179.88099562
D69	-179.52131194
D70	179.65414961

Géométrie et bases utilisées pour l'espèce 16b



16b

Lu: pseudopotentiel SDD (28 électrons de coeur) et base associée
C_1, P, S, Cl, O: 6-31+G*
C,H: 6-31G*

Lu						
S	1	B1				
S	1	B2	2	A1		
C	1	B3	3	A2	2	D1
P	4	B4	1	A3	3	D2
P	4	B5	1	A4	3	D3
C	5	B6	4	A5	1	D4
C	7	B7	5	A6	4	D5
C	7	B8	5	A7	4	D6
C	8	B9	7	A8	5	D7
H	8	B10	7	A9	5	D8
C	9	B11	7	A10	5	D9
H	9	B12	7	A11	5	D10
C	12	B13	9	A12	7	D11
H	10	B14	8	A13	7	D12
H	12	B15	9	A14	7	D13
H	14	B16	12	A15	9	D14
C	5	B17	4	A16	1	D15
C	18	B18	5	A17	4	D16
C	18	B19	5	A18	4	D17
C	19	B20	18	A19	5	D18
H	19	B21	18	A20	5	D19
C	20	B22	18	A21	5	D20
H	20	B23	18	A22	5	D21
C	23	B24	20	A23	18	D22
H	21	B25	19	A24	18	D23
H	23	B26	20	A25	18	D24
H	25	B27	23	A26	20	D25
C	6	B28	4	A27	1	D26
C	29	B29	6	A28	4	D27

C	29	B30	6	A29	4	D28	C	54	B56	52	A55	1	D54	B16	1.08735102		
C	30	B31	29	A30	6	D29	H	54	B57	52	A56	1	D55	B17	1.84353815		
H	30	B32	29	A31	6	D30	C	57	B58	54	A57	52	D56	B18	1.40256333		
C	31	B33	29	A32	6	D31	H	55	B59	53	A58	52	D57	B19	1.39836738		
H	31	B34	29	A33	6	D32	H	57	B60	54	A59	52	D58	B20	1.39303276		
C	34	B35	31	A34	29	D33	H	59	B61	57	A60	54	D59	B21	1.08784583		
H	32	B36	30	A35	29	D34	N	1	B62	4	A61	5	D60	B22	1.39544372		
H	34	B37	31	A36	29	D35	C	63	B63	1	A62	4	D61	B23	1.08702898		
H	36	B38	34	A37	31	D36	C	63	B64	1	A63	4	D62	B24	1.39399839		
C	6	B39	4	A38	1	D37	C	64	B65	63	A64	1	D63	B25	1.08723947		
C	40	B40	6	A39	4	D38	H	64	B66	63	A65	1	D64	B26	1.08730266		
C	40	B41	6	A40	4	D39	C	65	B67	63	A66	1	D65	B27	1.08724488		
C	41	B42	40	A41	6	D40	H	65	B68	63	A67	1	D66	B28	1.84353712		
H	41	B43	40	A42	6	D41	C	68	B69	65	A68	63	D67	B29	1.40256477		
C	42	B44	40	A43	6	D42	H	66	B70	64	A69	63	D68	B30	1.39836742		
H	42	B45	40	A44	6	D43	H	68	B71	65	A70	63	D69	B31	1.39303252		
C	45	B46	42	A45	40	D44	H	70	B72	68	A71	65	D70	B32	1.08784496		
H	43	B47	41	A46	40	D45								B33	1.39544269		
H	45	B48	42	A47	40	D46								B34	1.08702896		
H	47	B49	45	A48	42	D47								B35	1.39399874		
Cl	1	B50	4	A49	5	D48								B36	1.08723908		
N	1	B51	4	A50	5	D49								B37	1.08730289		
C	52	B52	1	A51	4	D50								B38	1.08724399		
C	52	B53	1	A52	4	D51								B39	1.83871918		
C	53	B54	52	A53	1	D52								B40	1.40170057		
H	53	B55	52	A54	1	D53								B41	1.39676782		
														B42	1.39199117		
														B43	1.08767344		
														B44	1.39663431		
														B45	1.08680943		
														B46	1.39324373		
														B47	1.08719431		
														B48	1.08719034		
														B49	1.08735106		
														B50	2.52973802		
														B51	2.45504219		
														B52	1.34354420		
														B53	1.34236777		
														B54	1.38999356		
														B55	1.08594014		
														B56	1.39123836		
														B57	1.08580697		
														B58	1.39201871		
														B1	2.70244153		
														B2	2.70243702		
														B3	2.34089800		
														B4	1.66333677		
														B5	1.66333888		
														B6	1.83871927		
														B7	1.40170001		
														B8	1.39676818		
														B9	1.39199058		
														B10	1.08767304		
														B11	1.39663404		
														B12	1.08680935		
														B13	1.39324405		
														B14	1.08719514		
														B15	1.08719025		

B59	1.08543216
B60	1.08535782
B61	1.08697042
B62	2.45503648
B63	1.34354343
B64	1.34236722
B65	1.38999424
B66	1.08593943
B67	1.39123782
B68	1.08580661
B69	1.39201853
B70	1.08543207
B71	1.08535843
B72	1.08697006
A1	145.97892785
A2	72.98934547
A3	100.16171861
A4	100.16190003
A5	115.59031180
A6	120.49756361
A7	119.85336320
A8	120.11751718
A9	119.90644894
A10	120.13495168
A11	119.33129990
A12	120.06086225
A13	119.82724819
A14	119.68692496
A15	120.09917424
A16	116.42809143
A17	118.98200442
A18	121.65221804
A19	120.38811841
A20	119.93196037
A21	120.23202280
A22	119.28755980
A23	120.23668833
A24	119.78713307
A25	119.67112189
A26	120.13400727
A27	116.42880655
A28	118.98188750
A29	121.65237258

A30	120.38810263
A31	119.93190337
A32	120.23201827
A33	119.28754746
A34	120.23674722
A35	119.78714517
A36	119.67115669
A37	120.13408551
A38	115.58924921
A39	120.49770951
A40	119.85329515
A41	120.11756008
A42	119.90645136
A43	120.13502252
A44	119.33114392
A45	120.06081917
A46	119.82720405
A47	119.68703051
A48	120.09917730
A49	179.99375017
A50	95.54583216
A51	118.33350157
A52	123.41163069
A53	122.78334055
A54	116.09736950
A55	122.71721965
A56	116.00332836
A57	118.77557298
A58	119.76141173
A59	119.64200713
A60	120.64131968
A61	95.54396497
A62	118.33477341
A63	123.41026382
A64	122.78329774
A65	116.09756267
A66	122.71720097
A67	116.00351242
A68	118.77558449
A69	119.76138725
A70	119.64206410
A71	120.64134712
D1	0.00000000

D2	179.93238703
D3	-0.06947813
D4	119.08978946
D5	-177.67260865
D6	1.07809249
D7	179.04527171
D8	-0.50701202
D9	-179.17209872
D10	0.66375602
D11	0.24293386
D12	-179.91883089
D13	-179.67113347
D14	179.99660529
D15	-121.09010720
D16	-76.44372918
D17	100.00503434
D18	176.38856738
D19	-3.96976696
D20	-176.18754948
D21	4.66618648
D22	-0.15958157
D23	179.66145043
D24	-179.65229204
D25	-179.61091788
D26	-121.09032806
D27	-76.44154868
D28	100.00787651
D29	176.38918755
D30	-3.96915727
D31	-176.18820101
D32	4.66567607
D33	-0.15959697
D34	179.66139766
D35	-179.65221811
D36	-179.61092974
D37	119.09016282
D38	-177.66988546
D39	1.08111573
D40	179.04561024
D41	-0.50655985
D42	-179.17244405
D43	0.66325505
D44	0.24288466

D45	-179.91874670
D46	-179.67110678
D47	179.99649799
D48	165.63032611
D49	-91.20073552
D50	-126.73098736
D51	53.68451230
D52	179.90877226
D53	-0.77746128
D54	179.91000091
D55	0.53858644
D56	0.00000000
D57	179.85905464
D58	-179.83338153
D59	-179.84475758
D60	88.79524666
D61	-126.73607432
D62	53.68301174
D63	179.91216504
D64	-0.77392197
D65	179.90639419
D66	0.53492769
D67	0.00000000
D68	179.85904709
D69	-179.83335375
D70	-179.84476476

III.4 Références

III.4.1 *Fonctionnelles*

- **B3PW91**

Becke, A. D. *Physical Review A* **1988**, 38, 3098–3100.
Perdew, J. P.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, *C. Physical Review B* **1992**, 46, 6671–6687.
Perdew, J.; Burke, K.; Wang, Y. *Physical Review B* **1996**, 54, 16533–16539.
Becke, A. D. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, 98, 5648.

- **B3LYP**

Becke, A. D., *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648 (1993)

III.4.2 *Bases et potentiels de cœur*

- **DEF2QZVP :**

Li, Sc:

Weigend, F.; Ahlrichs, R.,*Phys. Chem. Chem. Phys*. **2005**, *7*, 3297.
Weigend, F.; Furche, F.; Ahlrichs, R. *The Journal of Chemical Physics* **2003**, *119*, 12753

Zr:

D. Andrae,U. Haeussermann, M.Dolg, H.Stoll, H.Preuss, *Theor.Chim.Acta* **1990**, 77, 123.

- **LANL2DZ**

Sc :

Hay, P. J.; Wadt, W. R.; *J. Chem. Phys*. **1985**, 82, 270.
Wadt, W. R.; Hay, P. J., *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 284.
Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299.

- **SDD**

Fuentealba, P.; Stoll, H.; Szentpaly, L. v.; Schwerdtfeger, P.; Preuss, H., *J. Phys. B* **1983**, 16, L323.

Sc:

Dolg, M.; Wedig, U.; Stoll, H.; Preuss, H., *J. Chem. Phys*. **1987**, 86, 866.

Y:

Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H., *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1730.
Dolg, M.; Stoll, H.; Savin, A.; Preuss, H., *Theor. Chim. Acta* **1989**, 75, 173.
Andrae, D.; Haeussermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H., *Theor. Chim. Acta* **1990** 77, 123.

Lu:

Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H., *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1730.
Dolg, M.; Stoll, H.; Savin, A.; Preuss, H., *Theor. Chim. Acta* **1989**, 75, 173.
Andrae, D.; Haeussermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H., *Theor. Chim. Acta* **1990** 77, 123.
Dolg, M.; Stoll. Preuss, H, *Theor. Chim. Acta* **1993**, 85, 441.
Cao, X. Y.; Dolg, M., *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 7348.
Cao, X. Y.; Dolg, M., *J. Mol. Struct. (Theochem),* **2002**, 581, 139

- **6-31+G*/6-31+G/3-21G**

Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theoretica Chimica Acta* **1973**, 28, 213–222.
Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1982**, 77, 3654.

IV Structures cristallographiques

Les informations concernant les structures cristallographiques présentées dans ce manuscrit peuvent être obtenues sur demande par courriel : marie.fustier@polytechnique.edu.